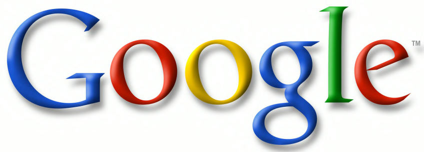


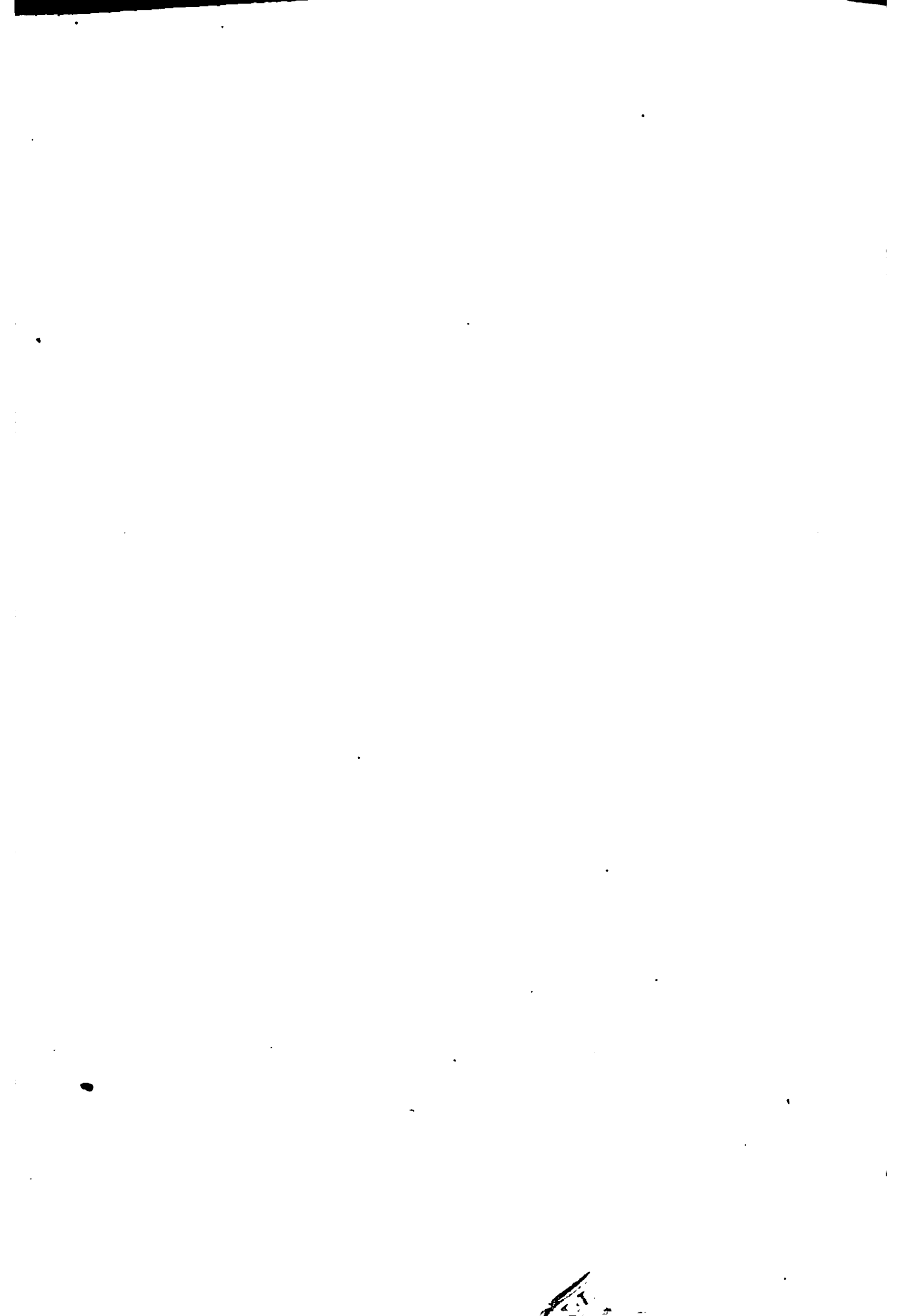


Prof. Emil Fischer

Anleitung zur Darstellung organischer Präparate

Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn in Braunschweig





ANLEITUNG

ZUR DARSTELLUNG

ORGANISCHER PRÄPARATE

ANLEITUNG

ZUR DARSTELLUNG

ORGANISCHER PRÄPARATE

VON

EMIL FISCHER

PROFESSOR DER CHEMIE AN DER UNIVERSITÄT BERLIN

SIEBENTE

NEU DURCHGESEHENE UND VERGRÖSSERTE AUFLAGE



MIT 19 EINGEDRUCKTEN ABBILDUNGEN

BRAUNSCHWEIG

DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN

1905

VORWORT ZUR ERSTEN AUFLAGE.

Diese Anleitung ist vor vier Jahren in Erlangen entstanden aus dem Bedürfnis, mir und dem Assistenten den anfänglichsten praktischen Unterricht in der organischen Chemie zu erleichtern.

Vor Jahresfrist wurde dieselbe für die Praktikanten des Würzburger Laboratoriums von neuem bearbeitet und autographiert. Da in kurzer Zeit alle Exemplare vergriffen waren und seitdem öfters von auswärts weitere Nachfragen kommen, so habe ich mich entschlossen, sie drucken zu lassen.

Für die Auswahl und Anordnung der Präparate waren meist praktische Rücksichten, wie Preis der Materialien und Apparate, Leichtigkeit, Schnelligkeit und Gefahrlosigkeit der Operationen maßgebend.

Die Vorschriften sind öfters geprüft und so gehalten, daß der Studierende sämtliche Präparate in einem Semester mit einem Kostenaufwand von ungefähr 40 Mark für die Materialien darstellen kann.

Fast alle Operationen und die gebräuchlichsten synthetischen Methoden sind in Beispielen erörtert.

Theoretische Erörterungen wurden möglichst vermieden, weil es für den Studierenden anregender ist, an der Hand der Beobachtungen aus den Original-

Abhandlungen, den Lehrbüchern oder durch mündlichen Unterricht Aufschluß über den Verlauf der Reaktionen zu erhalten.

Bei der Ausarbeitung und praktischen Prüfung der Vorschriften bin ich von Herrn Dr. *Wilhelm Wislicenus* unterstützt worden, wofür ich demselben hier besten Dank sage.

Würzburg, Juli 1887.

Emil Fischer.

VORWORT ZUR SIEBENTEN AUFLAGE.

Gegen die sechste Auflage mußte die Zahl der Präparate um die Hälfte vermehrt werden, um einige neue Reaktionen aufnehmen und um die in der organischen Abteilung des hiesigen Instituts besonders gepflegten Arbeitsgebiete mit berücksichtigen zu können.

Da aber dadurch das Pensum so groß wird, daß die meisten Studierenden es nicht mehr in drei bis vier Monaten erledigen können, so habe ich den Stoff in zwei Abschnitte geteilt. Der erste enthält die für den Chemiker bestimmten Übungsbeispiele. Sie sind mit Ausnahme der im Inhaltsverzeichnis und Register durch * bezeichneten Nummern hier obligatorisch, d. h. sie müssen vor Beginn der üblichen Promotionsarbeit ausgeführt werden.

Der zweite Teil ist vorzugsweise für die Mediziner und Biologen zusammengestellt, die sich mit den Me-

thoden der organischen Chemie bekannt machen wollen. Als Vorübung pflegen sie die Nummern 1, 2, 3, 4, 8, 12, 18, 23, 26, 29, 34, 35, 49, 54, 55, 56, 66 des ersten Teiles auszuführen und gebrauchen für beiderlei Präparate zusammen in der Regel nicht mehr als ein Semester.

Um Unglücksfälle zu verhüten, werden die Praktikanten des hiesigen Instituts durch ausführliche Anschläge über die Gefahren des chemischen Arbeitens unterrichtet, und es schien mir zweckmäßig, diese Ratschläge in das Büchlein aufzunehmen und an den Anfang zu stellen. Ferner findet sich am Schluß eine kleine Tabelle über den Gehalt der gebräuchlichsten Lösungen, deren Konzentration in einfachen Multiplen der Normalität gewählt ist, und deren Gebrauch sich wegen der Vereinfachung der Rechnungen hier bewährt hat. Bei der neuen Bearbeitung des Büchleins, die sich auch auf die alten Präparate erstreckt und manche praktische Erfahrung der letzten fünf Jahre berücksichtigt hat, bin ich von den Herren Professoren und DDr. *R. Pschorr*, *O. Emmerling*, *O. Diels*, *E. Abderhalden*, *F. Sachs*, *H. Leuchs*, *E. Königs* und *R. Kempf* tatkräftig unterstützt worden, wofür ich ihnen auch hier besten Dank sage. Herrn *Diels* bin ich außerdem für die geschickte Herstellung der Zeichnungen verpflichtet.

Berlin, April 1905.

Emil Fischer.

Ratschläge zur Vermeidung von Unglücksfällen.

Da vor allem die Augen bei chemischen Arbeiten in Gefahr sind, so ist der dauernde Gebrauch einer Brille dringend anzuraten.

I. Feuersgefahr.

Vorsicht ist nötig besonders beim Arbeiten mit Äther, Petroläther, Ligroin, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Alkoholen.

Wegen der Feuersgefahr soll nicht über 1 Liter dieser Stoffe auf die Arbeitsplätze gebracht werden.

Beim Abdestillieren brennbarer Flüssigkeiten ist ein Kühler vorzulegen und darauf zu achten, daß das Kühlwasser läuft. Über die Öffnung der Vorlage wird zweckmäßig ein Tuch gedeckt, um die Dämpfe in der Luft zu verteilen.

Sollte sich das Destillat entzünden, so suche man nicht den Brand durch Tücher oder Ausblasen zu ersticken, sondern entferne ruhig die Heizquelle. Die Flamme erlischt dann häufig kurz darauf mit dem Aufhören der Destillation.

Das Auskochen von Substanzen mit leichtsiedenden Lösungsmitteln muß, sofern es sich nicht um Reagierglasversuche handelt, stets am Rückflußkühler auf dem Wasserbade vorgenommen werden. Vorsicht ist beim Umschwenken wegen der Möglichkeit des Siedeverzuges geboten.

In die Schmutztöpfe dürfen feuergefährliche Substanzen nicht geschüttet werden; sie sind in den Brunnentrögen wegzuspülen.

II. Vergiftungen durch Gase und Dämpfe.

Man hüte sich vor allem, Chlor, Brom, die Dämpfe der salpetrigen und Salpetersäure, der Blausäure, des Phosphorwasserstoffs, der Phosphorchloride, Säurechloride und Alkylsulfate einzuatmen.

Mit derartigen Stoffen, auch mit allen rauchenden Säuren, darf nur unter gutziehenden Abzügen (mit Lockflamme) gearbeitet werden.

Starkriechende Substanzen, wie Benzoylchlorid, Benzylchlorid, Essigsäureanhydrid, Isonitrile, Senföle, Mercaptane usw. dürfen nicht in die Spülbottiche oder in die offenen Leitungen der Arbeitsräume gegossen werden.

III. Verletzungen und Vergiftungen durch ätzende und giftige Substanzen, sowie durch starke Säuren.

Ätzkali, Ätznatron, trockenes Natriumäthylat, Cyankalium sind beim Zerkleinern in der Reibschale, um Verspritzen oder Verstäuben zu vermeiden, in Papier einzuschlagen oder mit einem Tuch zu bedecken.

Bei Alkalischmelzen sind die Augen durch Schutzbrillen, die Hände durch Handschuhe zu schützen.

Bei Schmelzpunktsbestimmungen ist das Schwefelsäurebad so aufzustellen und die Flamme so zu halten, daß beim eventuellen Zerspringen des Kolbens Hände, Kniee, Augen nicht durch die heiße Säure bespritzt werden können. Besondere Vorsicht ist bei Schmelzpunktsbestimmungen verpuffender Substanzen geboten.

Bei Arbeiten mit giftigen Substanzen, z. B. Blausäure, Cyankalium, arseniger Säure, gelbem Phosphor,

Alkaloiden usw., sind Hände und Arbeitsplätze rein zu halten und eventuell nach Beschmutzung mit solchen Substanzen sofort sorgfältig zu reinigen.

Natriumamalgam darf nur unter einem gut ziehenden Abzug hergestellt werden. Augen und Hände sind vor den herausgeschleuderten Metallteilchen zu schützen.

IV. Explosionsgefahren.

Substanzen, die als explosiv bekannt sind, z. B. Diazosalze, gewisse Nitroverbindungen usw., dürfen unter keinen Umständen in größeren Quantitäten hergestellt werden.

Auch kleine Quantitäten explosiver Stoffe dürfen nicht in Glasgefäße (Präparatengläser, Exsiccatoren) eingebracht werden, sondern sind in Schachteln aus Pappe aufzubewahren.

Gefäße, in denen chemische Reaktionen vor sich gehen, dürfen im allgemeinen nicht verschlossen werden.

Flaschen, in welchen Druck vermutet wird (z. B. bei Aluminiumchlorid), sind beim Öffnen mit einem Tuch zu umwickeln.

Bei Benutzung der Schießöfen gelten folgende Bestimmungen:

Das Herausnehmen der Eisenröhren aus den Öfen darf nur nach vollständigem Erkalten und in der Weise geschehen, daß die Mündung der Rohre nach der Wand gerichtet bleibt.

Das Öffnen des Glasrohres darf nur in den Schießräumen vorgenommen werden und geschieht in der Weise, daß man es im Eisenrohre so weit vorgleiten läßt, bis die Kapillare heraussteht. Deren Spitze wird dann in einer Gasflamme zum Schmelzen erhitzt, wobei immer die Mündung des Eisenrohres nach der Wand gerichtet bleibt. Hat sich der Gasdruck durch die aufgeblasene Kapillare entladen, so ist zunächst vorsichtig

die Kapillare abzuschlagen; manchmal entweichen dann abermals Gase, wenn die Kapillare verstopft war. Erst jetzt darf das Rohr aus dem Eisenmantel herausgenommen werden.

Unter keinen Umständen, auch wenn kein Druck im Rohr vermutet wird, ist dieses aus dem Eisenmantel herauszunehmen, ehe es in der soeben geschilderten Weise geöffnet wurde.

Einschlußröhren, die flüssige Gase enthalten, dürfen erst nach Einstellen in flüssige Luft geöffnet werden. Schutzmaske, Brille und dicke Handschuhe sind dabei anzulegen.

An die Saugpumpe dürfen nur die dickwandigen Filtriergefäße und Vakuumexsiccatoren oder gute Destillierkolben, nicht aber die gewöhnlichen Glasgefäße, wie *Erlenmeyer*sche Kolben, Kochflaschen usw. angeschlossen werden.

Bei Vakuumdestillationen ist der Apparat zunächst leer zu prüfen, ob er den Atmosphärendruck aushält; ferner sind die Augen stets durch eine Glasscheibe oder Brille zu schützen. Man achte ferner darauf, daß die Verbindung der zur Vakuumdestillation dienenden Apparate mit der Saugpumpe offen ist.

Arbeiten mit metallischem Natrium oder Kalium erfordern besondere Vorsicht. Natriumvorräte über 5 g sind nicht auf den Arbeitsplätzen, sondern in dem für Natrium bestimmten Eisenschrank aufzubewahren. Während des Arbeitens mit dem Metall, z. B. bei Reduktionen mit Natrium und Alkohol, darf dasselbe nicht offen auf dem Tisch liegen, sondern muß sich unter Petroleum, Ligroin oder getrocknetem Äther befinden.

Natriumreste dürfen nicht in die Brunnentröge oder Schmutztöpfe geworfen werden, sondern sind in die dazu bestimmten Vorratsflaschen zu geben.

Nach dem Pressen von Natriumdraht ist der Metallzylinder zuerst mit Alkohol bis zur Auflösung des Natriums und dann erst mit Wasser abzuspülen.

Bei allen Präparaten, die mit Hilfe von Natrium hergestellt werden, wie Natriumäthylat, Natriumacetessigester, bleiben häufig Natriumpartikelchen unangegriffen, weshalb bei der Weiterverarbeitung (Zusatz von Wasser usw.) größte Vorsicht geboten ist.

Unter den anorganischen Reagentien erfordert das Kaliumchlorat (Kalium chloricum) besondere Aufmerksamkeit. Verwechslungen desselben mit Kaliumchlorid haben häufig schwere Unglücksfälle veranlaßt.

Inhaltsverzeichnis.

(Das alphabetische Verzeichnis der Präparate siehe Seite 99.)

Erster Teil.

Zweiter Teil.



Erster Teil.

---

1. Nitrobenzol. $C_6H_5.NO_2$.

In einem Kolben von etwa 300 ccm Inhalt werden 150 g konzentrierte Schwefelsäure und 100 g gewöhnliche Salpetersäure (v. spez. Gew. 1,41) gemischt, das Gemisch auf Zimmertemperatur abgekühlt und dazu 50 g Benzol in kleinen Portionen unter häufigem Umschütteln und Kühlen durch kaltes Wasser zugefügt.

Der Kolben darf nicht verschlossen sein, weil während der Reaktion Gase entweichen. Während der Operation scheidet sich das Nitrobenzol als ölige Schicht auf dem Säuregemisch ab.

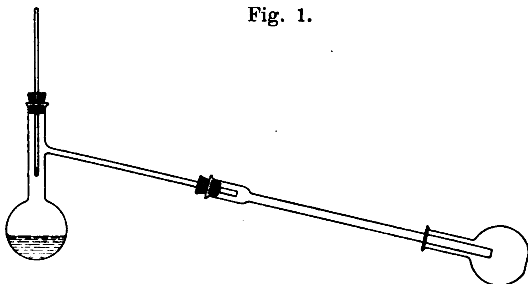
Eine Probe derselben in Wasser gegeben muß untersinken, im anderen Falle ist noch viel unverändertes Benzol zugegen. Wenn alles Benzol eingetragen ist, setzt man das Schütteln bei gleichzeitigem Erwärmen auf etwa 60° noch ungefähr eine halbe Stunde fort.

Dann wird die ganze Masse in etwa 1 Liter Wasser eingegossen, umgerührt und das abgeschiedene, untersinkende Öl im Scheidetrichter von der sauren Lösung getrennt. Das Öl wird nochmals mit Wasser gewaschen, im Scheidetrichter möglichst vollständig von dem Wasser getrennt und in einem Kölbchen von etwa 100 ccm mit 5 bis 10 g gekörntem Chlorcalcium zusammengebracht.

Schüttelt man das Gemisch häufiger um, so ist das Öl nach zwölf Stunden hinreichend trocken. Es wird jetzt von dem Chlorcalcium in ein Fraktionierkölbchen filtriert, welches nur etwa zur Hälfte von der Flüssigkeit

gefüllt sein darf. Die Fraktionierung wird in dem beistehenden Apparate (Fig. 1) vorgenommen, nachdem man zwei bis drei linsengroße Stücke von porösem Ton (sog. Siedesteinchen) in die Flüssigkeit geworfen hat.

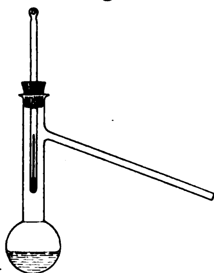
Fig. 1.



Zuerst gehen gewöhnlich geringe Mengen von Benzol und Wasser über, welche besonders aufgefangen werden. Dann steigt das Thermometer rasch auf etwa 205° (unkorr.), und jetzt destilliert innerhalb weniger Grade das Nitrobenzol über.

Die Destillation wird unterbrochen, wenn der Inhalt des Kolbens sich stark bräunt. Zur vollständigen Reinigung kann man das Nitrobenzol einer zweiten Destillation unterwerfen. Bei sorgfältiger Operation erhält man 80 bis 85 Proz. der theoretischen Ausbeute an reinem Nitrobenzol.

Fig. 2.



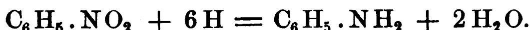
Den Siedepunkt des Nitrobenzols findet man bei diesem Verfahren um einige Grade zu niedrig, weil nur ein Teil des Quecksilberfadens des Thermometers durch den Dampf erhitzt wird. Der Apparat genügt aber für den vorliegenden Zweck, wo es sich um die Trennung des Nitrobenzols von unverändertem Benzol oder sehr hochsiedendem Dinitrobenzol handelt.

Für genaue Siedepunktsbestimmungen benutzt man Fraktionierkolben mit langem Halse von beistehender Form und kurze Thermometer (Fig. 2) (bei hochsiedenden Körpern die von *Zincke* angegebene Form). Während der Destillation soll der Quecksilberfaden sich ganz im Dampfe befinden.

Derselbe Apparat dient zur Prüfung der Thermometer, wobei man Wasser, Naphtalin, Diphenylamin usw. als Siedeflüssigkeit benutzt. Dabei ist auch der Barometerstand zu berücksichtigen.

2. Anilin. $C_6H_5.NH_2$.

Bildungsgleichung:



$$C_6H_5.NO_2 + 6H = C_6H_5.NH_2 + 2H_2O.$$

Als Reduktionsmittel kann man Zinn, Zink, Eisen und verschiedene Säuren oder auch Schwefelammonium anwenden. Für Versuche im Kleinen, wo es weniger auf den Preis der Materialien ankommt, eignet sich besonders Zinn und Salzsäure. 90 g granuliertes Zinn und 50 g Nitrobenzol werden in einem Kolben von etwa 1 Liter Inhalt zusammengebracht und unter häufigem Umschütteln zu dem Gemenge starke Salzsäure in kleinen Portionen zugefügt. Die Masse erwärmt sich ziemlich stark, und man muß die Heftigkeit der Reaktion durch zeitweises Einstellen des Kolbens in kaltes Wasser mäßigen. Die Reaktion ist beendet, wenn der Geruch des Nitrobenzols ganz verschwunden ist.

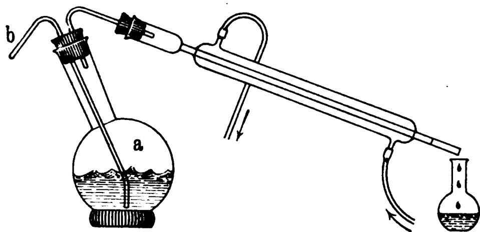
Während der Operation scheidet sich sehr häufig das Zinndoppelsalz des Anilins als weiße Kristallmasse aus der Lösung ab. Zum Schluß fügt man so viel Wasser zu, daß dieses Salz vollständig gelöst ist und gießt dann von dem unveränderten Zinn ab.

Die saure Lösung wird jetzt mit einem Überschuß von konzentrierter Natronlauge versetzt, bis die anfangs ausgeschiedenen weißen Zinnoxyde wieder in Lösung gegangen sind und dunkles metallisches Zinn abgeschieden

ist. Das Anilin wird hierbei als Öl ausgeschieden. Man kann dasselbe direkt mit Äther extrahieren — eine Methode, die bei ähnlichen Körpern allgemein anwendbar ist. Zweckmäßiger ist es indessen, die Base zunächst mit Wasserdämpfen zu destillieren.

Für diese Operation dient beistehender Apparat (Fig. 3). Der Kolben *a* enthält die Anilinlösung, ist schief gestellt, um das Überspritzen von Flüssigkeit in den Kühler zu vermeiden und braucht nicht erwärmt zu werden. Durch das Einleitungsrohr *b* wird der Wasserdampf eingeleitet, welcher entweder einer Dampfleitung entnommen oder in einem Dampfentwickelungsapparate erzeugt wird. Das Anilin geht sehr leicht mit

Fig. 3.



den Wasserdämpfen über; die Operation wird unterbrochen, wenn das Destillat klar abläuft. Das ölig abgeschiedene Anilin kann von dem wässerigen Destillate durch Abheben getrennt werden. Die Ausbeute ist indessen besser, wenn man das gesamte Destillat mit etwa $^1/_2$ Vol. Äther, am besten direkt im Scheidetrichter, ausschüttelt; die ätherische Lösung wird abgehoben, mit gekörntem Kaliumcarbonat getrocknet, dann filtriert und aus einem Kolben im Wasserbade verdampft. Das als gelbes, klares Öl zurückbleibende Anilin wird ebenso wie das Nitrobenzol fraktioniert. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ. Siedepunkt etwa 181° (unkorr.).

Reaktionen des Anilins.

1. Chlorkalkprobe. Eine Spur Anilin wird in Wasser gelöst und mit einer filtrierten Lösung von Chlorkalk versetzt, wobei intensiv blauviolette Färbung auftritt.

Die Probe dient auch zur Erkennung des Benzols, welches man zuvor nach den eben beschriebenen Methoden in Anilin überführt.

2. Schwerlöslichkeit des Sulfates. Einige Tropfen der Base werden mit verdünnter Schwefelsäure übergossen und das abgeschiedene Sulfat aus heißem Wasser umkristallisiert.

3. Bildung von Diazobenzol. Einige Tropfen der Base werden in verdünnter Salpetersäure gelöst, dann mit einigen Tropfen Natriumnitritlösung versetzt; die Flüssigkeit bleibt hierbei klar, beim Erwärmen aber erfolgt lebhafte Gasentwickelung und die Abscheidung eines braunen Öles, welches den charakteristischen Geruch des Nitrophenols besitzt.

4. Ein Tropfen Anilin wird mit ebensoviel Chloroform versetzt, dann eine alkoholische Lösung von Kali zugesetzt und erwärmt. Sofort macht sich der sehr unangenehme Geruch des Phenylisonitrils bemerkbar. Der Versuch ist deshalb unter dem Abzug auszuführen.

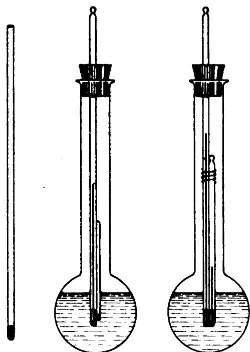
3. Acetanilid. $C_6H_5 . NH(C_2H_3O)$.

20 g Anilin werden mit 30 g Eisessig am Rückflußkühler 6 bis 10 Stunden gekocht, bis eine Probe beim Erkalten kristallinisch erstarrt.

Das Reaktionsgemisch wird jetzt noch heiß in dünnem Strahl in etwa 500 ccm heißes Wasser gegossen, zu der in Lösung gegangenen Substanz in der Siedehitze eine Messerspitze voll Tierkohle gesetzt und eine Minute lang aufgekocht. Dann wird auf einem

erwärmten Trichter durch ein mit heißem Wasser befeuchtetes Faltenfilter gegossen, das aus dem Filtrat beim Erkalten abgeschiedene Acetanilid mit der Pumpe scharf abgesaugt und im Vakuum-Exsiccator getrocknet. Ist es noch nicht weiß, so muß die Kristallisation aus heißem Wasser unter Zusatz von Tierkohle wiederholt werden. Die Reinheit des Präparates wird durch die Bestimmung des Schmelzpunktes kontrolliert. Zu diesem Zweck wird eine kleine Menge getrocknet, gepulvert und in ein Kapillarrohr (Fig. 4) gebracht. Für die Operation dient nebenstehender Apparat (Fig. 5). Der Kolben ist zu $^4/_5$ mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllt. Das Thermometer taucht bis in die Mitte der Flüssigkeit und wird durch einen lose auf den Kolben gesetzten Kork gehalten. Die Kapillare wird an das mit wenig Schwefelsäure benetzte Thermometer so angeklebt, daß die eingefüllte Substanz sich an der Mitte der Quecksilberkugel befindet. Man benutze stets sogenannte Normalthermometer [1]).

Fig. 4. Fig. 5. Fig. 6.



Schmelzpunkt 115 bis 116°. *Reaktion.* Beim Kochen mit Alkalien entwickelt das Acetanilid den Geruch des Anilins.

[1]) Nach dieser Methode wird der Schmelzpunkt etwas zu niedrig gefunden, weil der Quecksilberfaden des Thermometers nur zum kleineren Teile im Bade ist. Aber die meisten Schmelzpunkte sind in dieser Weise bestimmt und mit der Bezeichnung „unkorrigiert“ in der Literatur angegeben. Um den richtigen Schmelzpunkt zu finden, wird für das Thermometer eine Korrektionstabelle angelegt, indem man für eine größere Zahl von Graden seine Verschiedenheit von den kurzen sogenannten *Zincke*schen Thermometern in dem Fig. 6 abgebildeten Apparat feststellt.

4. Sulfocarbanilid. $CS(NH.C_6H_5)_2$.

50 g Anilin, 50 g Alkohol, 50 g Schwefelkohlenstoff und etwa 0,25 g kristallisierter Schwefel werden an einem gut wirkenden Rückflußkühler im Wasserbade unter dem Abzug 5 bis 6 Stunden zum gelinden Sieden erhitzt. Diese Mischung erstarrt allmählich zu einem Brei von blätterigen Kristallen. Zum Schluß wird der Schwefelkohlenstoff bei umgekehrtem Kühler aus dem Wasserbade abdestilliert (Feuergefährlichkeit des Schwefelkohlenstoffs, Achtung!) und der Rückstand zur Entfernung von unverändertem Anilin mit kalter, stark verdünnter Salzsäure gewaschen. Die abfiltrierten Kristalle werden am Rückflußkühler auf dem Wasserbade in viel absolutem Alkohol gelöst. Die Lösung wird siedend filtriert und zum Filtrat soviel heißes Wasser hinzugesetzt, daß eben eine Trübung entsteht. Beim Erkalten scheidet sich das Sulfocarbanilid kristallinisch aus, das filtriert und im Dampfschrank getrocknet wird. Das Präparat muß ganz farb- und geruchlos sein; die Reinheit wird ebenfalls durch den Schmelzpunkt (152°) kontrolliert. Ausbeute fast quantitativ.

5. Phenylsenföl. $C_6H_5.N{=}CS$.

30 g feingepulvertes Sulfocarbanilid werden mit der dreifachen Menge konzentrierter Salzsäure $^3/_4$ Stunden am Rückflußkühler unter dem Abzug gelinde gekocht, dann die ganze Masse in Wasser gegossen, das Senföl mit Wasserdampf abgetrieben, mit Äther extrahiert und nach dem Verdampfen der Lösung und Trocknen mit Chlorcalcium destilliert. Ausbeute 10 g.

Reaktionen des Phenylsenföls.

Einige Tropfen mit der gleichen Menge Anilin vermischt, geben sofort unter lebhafter Reaktion Sulfocarbanilid.

Beim Schütteln mit konzentriertem Ammoniak entsteht bald das ebenfalls feste Monophenylsulfocarbamid.

6. **β-Phenylhydroxylamin.** $C_6H_5.NH.OH$.

60 g Nitrobenzol werden in $1^1/_2$ Liter Wasser suspendiert, 30 g Salmiak hinzugefügt und in dieses Gemisch unter kräftigem Rühren mittels einer Turbine 80 g Zinkstaub im Verlaufe von $^3/_4$ Stunden eingetragen. Hierbei muß die Temperatur beständig beobachtet und durch geeignete Kühlung zwischen 15 bis 17° gehalten werden. Nach einer Stunde ist in der Regel der Versuch beendet, was sich an dem Verschwinden des Nitrobenzolgeruches zu erkennen gibt.

Das Reaktionsgemisch wird möglichst schnell durch ein Faltenfilter filtriert und zu dem Filtrate 500 g feingepulvertes Kochsalz hinzugefügt.

Hierbei scheidet sich das β-Phenylhydroxylamin sofort als dicker, aus farblosen Nädelchen bestehender Kristallbrei ab, welcher nach halbstündigem Stehen in Eis auf der Nutsche abgesaugt und mit ganz wenig kaltem Wasser ausgewaschen wird.

Das so gewonnene Produkt wird im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Ausbeute 54 g.

Zur völligen Reinigung wird ein Teil dieses Präparates aus heißem Benzol umkristallisiert. Schmelzpunkt 81°. Reaktion: Reduktion der *Fehling*schen Lösung.

7. **Nitrosobenzol.** $C_6H_5.NO$.

(*Bamberger*, Ber. d. d. chem. Ges. **27**, 1555.)

2 g reines und fein pulverisiertes β-Phenylhydroxylamin werden in einer eiskalten Mischung von 6 g konzentrierter Schwefelsäure und 100 ccm Wasser unter Umschütteln gelöst und dann mit einer — vorher hergestellten — Lösung von 2,4 g Kaliumbichromat in 150 ccm Wasser, die ebenfalls gut abgekühlt ist, auf einmal versetzt. Nach wenigen Augenblicken beginnt die Kristallisation des Nitrosobenzols, welche beim Stehen des Reaktionsgemisches in Eis nach etwa einer halben Stunde beendigt ist. Das Nitrosobenzol wird

abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Die Ausbeute ist annähernd quantitativ, und das Produkt besitzt den richtigen Schmelzpunkt (68°).

Versuch. Etwas Nitrosobenzol wird im Reagenzglas mit wenig Wasser erhitzt. Beim Kochen entweichen mit den Wasserdämpfen smaragdgrüne Öltropfen, welche höchst stechend riechen nnd beim Erkalten zu schneeweißen Kristallen erstarren: Nitrosobenzol ist in festem Zustande weiß, geschmolzen oder in Lösung dagegen grün.

8. Benzoësäure-Äthylester. $C_6H_5 . COOC_2H_5$.

Man löst 50 g Benzoësäure in 100 g absolutem Alkohol und fügt 10 g konzentrierte Schwefelsäure hinzu, dann wird die Mischung vier Stunden am Rückflußkühler gekocht.

Zum Schluß destilliert man etwa die Hälfte des Alkohols auf dem Wasserbade ab, verdünnt mit 300 ccm Wasser und neutralisiert mit festem, gepulvertem Natriumcarbonat, um alle Schwefelsäure und unveränderte Benzoësäure zu entfernen.

Das abgeschiedene Öl wird mit Äther aufgenommen, die ätherische Lösung verdampft und der Rückstand über reinem, ausgeglühtem Kaliumcarbonat getrocknet und fraktioniert.

(Das hierbei benutzte Kaliumcarbonat soll durch Glühen von reinem Dicarbonat dargestellt sein.)

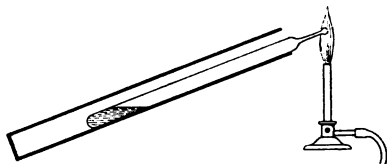
Siedepunkt des Esters 212°. Ausbeute 55 g.

9. m-Brombenzoësäure. $C_6H_4Br . CO_2H$.

6 g Benzoësäure werden mit 8 g Brom und etwa 40 g Wasser in ein Rohr aus starkem sogenanntem Resistenzglas, welches an einem Ende rund abgeschmolzen ist, eingefüllt und dann das andere Ende der Röhre zu einer möglichst starken Kapillare aus-

gezogen. Man erhitzt nun die Röhre im Luftbade (sog. Schießofen) etwa 12 Stunden auf 140 bis 150°. Nach völligem Erkalten werden solche Röhren wegen etwa darin herrschenden Druckes stets in folgender Weise geöffnet: Durch vorsichtiges Neigen des schmiedeeisernen Rohres schiebt man die Glasröhre so weit vor, daß die Kapillare eben über die Öffnung hervorragt und erhitzt dieselbe alsdann an der äußersten Spitze bis zum Schmelzen des Glases (Fig. 7). Ist Druck vorhanden, so wird die Kapillare zu einer feinen Öffnung aus-

Fig. 7.



geblasen, aus welcher die Gase entweichen. Man führe auch diese Operation so aus, daß bei einer etwaigen Explosion die Glassplitter Niemanden gefährden können. Sobald die Gase vollständig entwichen sind, kann die Röhre aus dem Eisenmantel herausgenommen und in der gewöhnlichen Weise durch Anschneiden mit dem Glasmesser und Absprengen geöffnet werden.

Wenn die Operation richtig verlaufen ist, so muß das Brom nahezu vollständig verschwunden sein. Das Reaktionsprodukt wird aus der Röhre herausgespült, abfiltriert, in einer Reibschale mit Wasser verrieben und dann in einem Kolben mit 500 ccm Wasser etwa eine Stunde gekocht, um unveränderte Benzoësäure völlig zu entfernen. Die zum Schluß mit etwas Tierkohle behandelte und heiß filtrierte Lösung scheidet beim Erkalten die Brombenzoësäure kristallinisch ab. Sie wird durch ein- bis zweimalige Kristallisation aus heißem Wasser völlig rein. Ausbeute 7 g. Schmelzpunkt 155°.

10. Benzoylchlorid. $C_6H_5.CO.Cl$.

50 g trockene Benzoësäure werden mit 90 g Phosphorpentachlorid (das Abwägen desselben muß unter dem Abzug geschehen) in einem Kolben von etwa 500 ccm zusammengebracht und das Gemisch umgeschüttelt. In der Regel tritt dabei die Reaktion von selbst ein, wenn nicht, so erwärmt man gelinde.

Unter lebhafter Entwickelung von Salzsäuredämpfen wird die Masse flüssig.

Die Reaktion ist beendet, sobald alle Benzoësäure in Lösung gegangen ist.

Die Flüssigkeit ist jetzt ein Gemenge von Benzoylchlorid, Phosphoroxychlorid und kleinen Mengen überschüssigen Phosphorpentachlorids. Die Produkte werden durch wiederholte, fraktionierte Destillation getrennt.

Der Siedepunkt des Benzoylchlorids liegt bei 199°. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

Das Präparat muß in gut geschlossenen Gefäßen aufbewahrt werden, um vor der Feuchtigkeit der Luft geschützt zu sein.

Reaktionen des Benzoylchlorids.

1. Einige Tropfen des Öles werden so lange mit Wasser gekocht, bis sie in Lösung gehen; beim Erkalten scheidet sich Benzoësäure ab. Rascher findet die Zersetzung beim Erwärmen mit Natronlauge oder Soda statt, wobei leichtlösliches benzoësaures Natron entsteht.

2. Einige Tropfen Benzoylchlorid werden mit etwa der doppelten Menge Alkohol vermischt, wobei der Geruch des Benzoësäureesters auftritt.

3. Einige Tropfen des Chlorids werden mit etwas mehr als der gleichen Menge Anilin vermischt. Unter heftiger Erwärmung erstarrt die Masse zu einem Gemenge von salzsaurem Anilin und Benzanilid. Das letztere bleibt beim Waschen mit Wasser ungelöst und kann aus heißem Alkohol umkristallisiert werden.

11. Benzamid. $C_6H_5.CO.NH_2$.

15 g käufliches, kohlensaures Ammoniak werden in einer Reibschale fein gerieben (Abzug!) und dazu unter Umrühren allmählich 10 g Benzoylchlorid zugegeben. Falls der Geruch des letzteren dabei nicht ganz verschwindet, fügt man noch einige Gramm Ammoniumcarbonat zu. Jetzt wird die Masse zur Entfernung von Chlorammonium und überschüssigem Ammoniumcarbonat mit nicht zu viel kaltem Wasser ausgelaugt und der abfiltrierte Rückstand aus möglichst wenig heißem Wasser umkristallisiert. Ausbeute etwa 6 g.

Statt des Ammoniumcarbonats kann man auch eine konzentrierte Lösung von Ammoniak anwenden. Die Ausbeute ist aber schlechter. Schmelzpunkt des Benzamids 128°. Beim Erwärmen mit Alkalien entwickelt es sehr rasch Ammoniak.

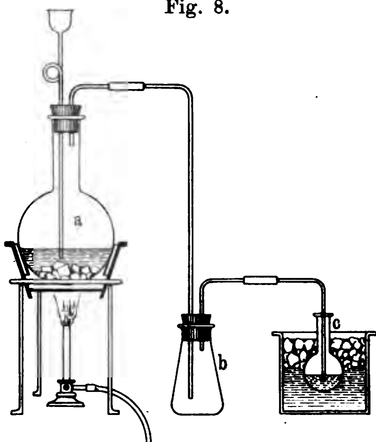
12. Diazobenzolnitrat. $C_6H_5.N_2.NO_3$.

20 g Anilin werden in einem Becherglase unter guter Kühlung mit ausgekochter Salpetersäure vom spez. Gew. 1,41, die mit der Hälfte ihres Volumens Wasser verdünnt ist, vorsichtig versetzt, bis die ganze Masse zu einem dicken Kristallbrei erstarrt. Die Kristallmasse wird auf einer Saugpumpe möglichst abgesaugt und mit wenig kaltem Wasser gewaschen. Von dem feuchten Salz werden ungefähr 5 g fein gepulvert, in einem kleinen Kolben mit so viel Wasser übergossen, daß das Salz eben davon überdeckt ist, dann in Eiswasser sorgfältig gekühlt und sogenannte gasförmige salpetrige Säure eingeleitet. Die letztere wird im Kolben *a* (Fig. 8) aus stückförmigem Arsentrioxyd und gewöhnlicher Salpetersäure entwickelt und in der leeren Flasche *b* von Salpetersäure usw. befreit.

Durch abwechselndes gelindes Erwärmen oder Kühlen des Kolbens *a* mit kaltem Wasser kann man den Gasstrom beliebig regulieren.

Die Temperatur in dem Kölbchen *c* darf nicht über 10° steigen. Das Einleiten der roten Dämpfe wird unter häufigem Schütteln des Kolbens *c* so lange fortgesetzt, bis alles Anilinnitrat verschwunden ist. Gewöhnlich findet klare Lösung desselben statt, nur wenn zu wenig Wasser zugegen ist, scheidet sich schon während der Operation Diazobenzolnitrat ab, welches indessen sehr leicht an der Kristallform von dem Anilinsalz zu unterscheiden ist. Wenn die Reaktion beendet ist, gießt man den Inhalt von *c* in das dreifache Volumen absoluten Alkohols und fügt dann Äther hinzu, solange noch die Abscheidung von weißen Nadeln erfolgt.

Fig. 8.



Hat man dem salpetersauren Anilin von Anfang an zu viel Wasser hinzugefügt, so scheidet sich statt der Kristalle eine dicke wässerige Lösung von Diazobenzolnitrat ab. Es ist dann notwendig, diese nach dem Abgießen der ätherisch-alkoholischen Lauge wieder in absolutem Alkohol zu lösen und abermals durch Äther zu fällen. Das abgeschiedene Diazobenzolnitrat, welches in trockenem Zustande ein gefährlicher Explosivstoff ist, wird auf der Saugpumpe filtriert, mit Äther gewaschen, noch in feuchtem Zustande in eiskaltem Wasser gelöst, die wässerige Lösung von der ätherischen Schicht durch Abheben getrennt und zu nachfolgenden Proben benutzt:

1. Beim Erwärmen der Flüssigkeit erfolgt stürmische Entwickelung von Stickstoff und die Abscheidung eines

braunschwarzen Öles, welches intensiv nach Nitrophenol riecht. Dieses entsteht aus dem zuerst gebildeten Phenol durch die freigewordene Salpetersäure. Zur Darstellung der Phenole aus den aromatischen Aminen benutzt man deshalb nicht die Nitrate, sondern die Sulfate.

2. Versetzt man die Diazobenzolnitratlösung mit einem Anilinsalz und mit überschüssigem Natriumacetat, so scheidet sich ein gelber kristallinischer Niederschlag von Diazoamidobenzol ab.

3. Fügt man zu der Diazobenzollösung eine essigsaure Lösung von Dimethylanilin, so entsteht nach kurzer Zeit eine prächtige Rotfärbung (Bildung von Azofarbstoff).

4. Versetzt man die Diazobenzollösung mit einer Lösung von Brom in Bromwasserstoffsäure, so fällt ein rotbraunes Öl aus; dasselbe erstarrt sehr bald zu blätterigen Kristallen, wenn man es nach dem Abgießen der wässerigen Schicht mit wenig Äther wäscht. Die Kristalle sind Diazobenzolperbromid $C_6H_5 . N_2Br_3$. Hat man eine genügende Quantität davon unter Händen, so kann man sie zur Darstellung von Diazobenzolimid benutzen. Zu dem Zweck übergießt man die Kristalle mit konzentriertem Ammoniak. Unter heftiger Reaktion verschwinden sie, und an ihre Stelle tritt ein dunkles Öl von eigentümlich betäubendem Geruch, welches zum größten Teil aus Diazobenzolimid besteht.

13. Diazoamidobenzol. $C_6H_5 . N{=}N{-}NH . C_6H_5$.

10 g Anilin werden in 100 g Wasser und der für $2^1/_2$ Mol. berechneten Menge starker Salzsäure gelöst (der Gehalt der Salzsäure ist durch das Aräometer zu ermitteln), dann mit Eiswasser sorgfältig abgekühlt und durch Zusatz von der genau für 1 Mol. berechneten Menge Natriumnitrit, welches in wenig Wasser gelöst ist, in Diazobenzolchlorid verwandelt[1]).

---

[1]) Der Gehalt des käuflichen Natriumnitrits ist zuvor durch Titration mit Kaliumpermanganat zu ermitteln; bei einiger

Ein Überschuß von Nitrit ist sorgfältig zu vermeiden (?), während eine ungenügende Quantität desselben nicht die Reinheit des Diazoamidobenzols, sondern nur die Ausbeute beeinträchtigt (?). Inzwischen werden andere 10 (oder besser 11) g Anilin in 50 g Wasser und der eben genügenden Menge Salzsäure (höchstens 1 Mol. Salzsäure auf 1 Mol. Anilin) gelöst, gut abgekühlt und dieses Gemisch zu der Lösung des Diazobenzolchlorids zugefügt und dann die gesamte Lösung mit etwa 40 g essigsaurem Natron, welches in wenig Wasser gelöst ist, versetzt.

Dabei scheidet sich das Diazoamidobenzol als rein gelber kristallinischer Niederschlag ab. Ist das Präparat dunkelgelb oder braun gefärbt, so ist entweder ein Überschuß von Diazoverbindung vorhanden oder die Temperatur der Flüssigkeit zu hoch gewesen.

Die Abscheidung des Diazoamidobenzols dauert einige Zeit fort; wenn nach ungefähr einer halben Stunde eine Probe der Mutterlauge auf weiteren Zusatz von Natriumacetat keine Fällung mehr gibt, wird der Niederschlag auf der Nutsche filtriert, mit kaltem Wasser sorgfältig gewaschen und durch Zusammenpressen möglichst vollständig von Wasser befreit. Die Masse wird dann sofort in heißem Ligroin, welches ungefähr zwischen 70 bis 100° siedet, gelöst, und die Lösung von dem darin suspendierten Wasser heiß abfiltriert. Beim Erkalten scheidet sich das Diazoamidobenzol in gut ausgebildeten dunkelgelben Kristallen ab. Ist die Darstellung fehlerhaft gewesen, so besitzen die Kristalle eine braune Farbe. Ausbeute 15 g.

Übung kann auch mit einer unbestimmten Menge $NaNO_2$ operiert werden; man erkennt dann das Ende der Diazotierung durch eine Tüpfelprobe; solange noch unverändertes Anilin in der Lösung enthalten ist, gibt ein Tropfen der Flüssigkeit bei Zusatz einer Lösung von Natriumacetat nach kurzer Zeit eine Trübung von Diazoamidobenzol.

14. Amidoazobenzol. $C_6H_5 . N{=}N . C_6H_4 . NH_2$.

10 g gepulvertes Diazoamidobenzol werden in 20 g Anilin gelöst und 5 g festes salzsaures Anilin hinzugefügt. Das Gemisch wird auf 40 bis 50° erwärmt, bis eine Probe beim Erwärmen mit Alkohol und Salzsäure keine Gasentwickelung mehr zeigt. (½ bis 1 Stunde.) Die Reaktionsflüssigkeit gießt man in überschüssige, sehr verdünnte Essigsäure, filtriert nach dem Erstarren die abgeschiedene Base und wäscht sie mit Wasser. Jetzt wird der Niederschlag mit etwa 2 Liter Wasser aufgekocht und nun vorsichtig so viel Salzsäure hinzugefügt, bis eine Probe der blauroten Lösung beim Erkalten rein blaue Kristalle abscheidet. Hierauf wird filtriert und abgekühlt, wobei sich das Hydrochlorat des Amidoazobenzols in stahlblauen Nädelchen abscheidet. Den Rest kann man durch Zusatz von Kochsalz ausfällen.

Zur Darstellung der freien Base wird das salzsaure Salz mit der doppelten Menge Alkohol aufgekocht und tropfenweise so lange konzentriertes Ammoniak zugesetzt, bis alles gelöst und die Farbe in Hellbraun umgeschlagen ist.

Auf vorsichtigen Zusatz von Wasser scheidet sich die Base in schönen gelben Kriställchen ab. Sie kann aus verdünntem Alkohol umkristallisiert werden. Ausbeute etwa 8 g.

15. Sulfanilsäure. $C_6H_4{<}^{NH_2\ (1)}_{SO_3H\ (4)}$

50 g Anilin werden unter guter Rührung in 150 g rauchende Schwefelsäure (von 8 bis 10 Proz. Anhydrid[1]) allmählich eingetragen und dann das Gemisch 3 bis 4 Stunden im Ölbade auf 170° erhitzt. Die Reaktion ist beendet, wenn eine Probe mit Wasser und wenig über-

[1]) Diese bereitet man durch Eintragen von etwa 20 g käuflicher, 70 Proz. SO_3 enthaltender, rauchender Schwefelsäure in 130 g der konzentrierten Schwefelsäure.

schüssiger Natronlauge versetzt, kein Anilin mehr abscheidet. Man gießt dann die ganze Masse in etwa $^1/_3$ Liter Eiswasser, wobei die Sulfanilsäure kristallinisch ausfällt. Sie ist je nach der Reinheit des Anilins und der Art des Erhitzens mehr oder weniger gefärbt. Zur Reinigung löst man sie in etwas mehr, als der berechneten[1]) Menge heißer, sehr verdünnter Natronlauge (in konzentrierter Lauge ist das sulfanilsaure Natron schwer löslich), kocht mit Tierkohle und fällt das Filtrat mit verdünnten Säuren.

Ist das Präparat noch gefärbt, so muß die Behandlung mit Tierkohle wiederholt werden. Ausbeute 55 bis 60 g.

Von den Salzen der Säure ist die Natriumverbindung am schönsten. Sie scheidet sich aus der konzentrierten Lösung der Säure in heißer, verdünnter Natronlauge beim Erkalten in schön ausgebildeten, farblosen Kristallen ab.

16. Diazobenzolsulfosäure. $C_6H_4<\begin{matrix}N{=}N\\SO_3\end{matrix}>$

20 g auf dem Wasserbade getrocknete und fein zerriebene Sulfanilsäure werden in der berechneten Menge Natronlauge heiß gelöst und die Lösung soweit verdünnt, daß beim Abkühlen auf 50° keine Kristallisation erfolgt. Diese Lösung wird jetzt mit etwas mehr als der berechneten Menge Natriumnitrit versetzt und das Gemisch unter gutem Umrühren in überschüssige kalte, verdünnte Schwefelsäure eingegossen. Nach kurzer Zeit scheidet sich die Diazoverbindung als weiße Kristallmasse ab. Man befördert die Kristallisation durch Abkühlen und filtriert nach einigem Stehen ab.

Die Diazoverbindung ist verhältnismäßig beständig, sie kann sogar aus Wasser von 60° umkristallisiert

---

[1]) Soweit wie möglich, sind überhaupt die Mengen der Reagentien vorher zu berechnen. Das wird am bequemsten, wenn die gewöhnlichen Lösungen von Säuren, Alkalien und Salzen nach einfachen Normalitätsverhältnissen zusammengesetzt sind.

werden. Sie löst sich auch ohne Zersetzung in Alkalien und wird durch Säuren wieder gefällt. Die Verbindung kann im trockenen Zustande aufbewahrt, darf aber nicht bei 100° getrocknet werden. Bei der Behandlung des trockenen Präparates ist überhaupt Vorsicht nötig, da es zuweilen beim Reiben heftig explodiert. Ausbeute gut.

17. Helianthin. $HSO_3 . C_6H_4 . N{=}N . C_6H_4 . N(CH_3)_2$.

Die wie oben beschrieben dargestellte Diazobenzolsulfosäure wird in möglichst wenig verdünnter Natronlauge unter Eiskühlung gelöst und die Flüssigkeit in eine Lösung der berechneten Menge Dimethylanilin in Essigsäure gegossen. Dabei scheidet sich das Natronsalz des Farbstoffes in glänzenden, rotgelben Blättchen ab.

Diese werden filtriert und aus heißem Wasser umkristallisiert. Versetzt man ihre warme Lösung mit verdünnter Essigsäure, so fällt der freie Farbstoff als rotgelbes, kristallinisches Pulver aus, während ein Überschuß von Salzsäure das schön kristallisierende, blauviolett gefärbte Hydrochlorat erzeugt. Für die Darstellung des Farbstoffes ist es nicht nötig, die Diazoverbindung zu isolieren. Man kann vielmehr direkt von der Sulfanilsäure ausgehen und die Diazotierung und Farbstoffbildung in einer Operation ausführen.

Man verfährt dann in folgender Weise:

1 Mol. (10 g) Sulfanilsäure werden in genau 1 Mol. verdünnter Natronlauge gelöst, mit 1 Mol. $NaNO_2$ versetzt und in der Kälte 1 Mol. Salzsäure zugefügt. Diese Lösung versetzt man ohne weiteres mit 1 Mol. Dimethylanilin in wenig HCl und fügt wieder Natronlauge zu. Nach kurzer Zeit scheidet sich das Natronsalz des Farbstoffes ab. Man kann die Abscheidung durch Zusatz von Kochsalz vervollständigen.

18. Phenylhydrazin. $C_6H_5 . NH{-}NH_2$.

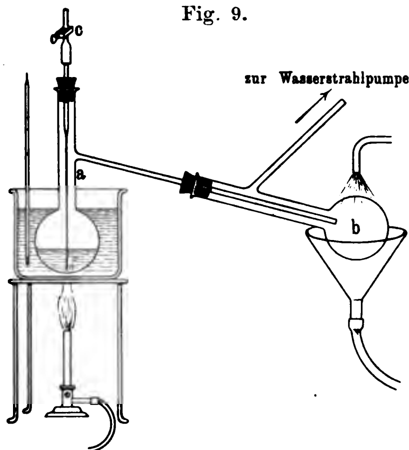
1. 50 g Anilin werden in $2^1/_2$ Mol. konzentrierter Salzsäure und 300 g Wasser gelöst, gut abgekühlt, durch

die berechnete Menge Natriumnitrit diazotiert und diese Flüssigkeit in eine kalte, möglichst gesättigte Lösung von $2^1/_2$ Mol. Na_2SO_3 eingegossen.

Man benutze hierzu die käufliche Lösung von Natriumbisulfit, welche etwa 40 Proz. $NaHSO_3$ enthält. Dieselbe wird für den vorliegenden Zweck mit Natronlauge neutralisiert.

Eine Probe der Flüssigkeit muß beim Kochen klar bleiben, im anderen Falle fehlt es an schwefligsaurem Salz. Die Lösung wird jetzt in einem großen Rundkolben auf dem Heißluftbade erwärmt (Abzug!), mit Zinkstaub und etwas Essigsäure versetzt, bis sie farblos geworden ist, und heiß vom Zinkstaub abfiltriert. Das heiße Filtrat, welches phenylhydrazinsulfonsaures Natron enthält, wird sofort in der Hitze mit $^1/_3$ Volumen rauchender Salzsäure versetzt (Vorsicht). Dabei erstarrt die Masse zu

Fig. 9.



einem Kristallbrei von salzsaurem Phenylhydrazin. Nach dem Erkalten der Lösung saugt man das Salz scharf ab und entfernt die Mutterlauge möglichst vollständig durch Zusammenpressen. Das Salz wird mit über-

schüssiger Natronlauge übergossen, durchgeschüttelt und die abgeschiedene Base mit Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung wird mit kohlensaurem Kali 12 Stunden getrocknet, filtriert, verdampft und der Rückstand im Vakuum destilliert, wobei der umstehende Apparat zu benutzen ist (Fig. 9). *a* und *b* sind Fraktionierkolben. Der erstere befindet sich in einem Ölbade und darf höchstens zu $^1/_3$ gefüllt sein. Um das Sieden zu erleichtern, läßt man während der Operation durch eine Kapillare einen schwachen Luftstrom zutreten, der durch den Quetschhahn *c* regulierbar ist. Der zweite Kolben wird durch einen Wasserstrahl gekühlt. Bei 12 mm Druck genügt eine Temperatur des Ölbades von 120 bis 140°, um das Phenylhydrazin zu destillieren.

2. 10 g Anilin werden in 100 ccm starker Salzsäure gelöst, durch Zusatz der berechneten Menge Natriumnitrit diazotiert, und diese Flüssigkeit langsam, unter gutem Umrühren, in eine kalte, stark saure Lösung von Zinnchlorür (bereitet durch Lösen von 60 g käuflichem Zinnchlorür in Salzsäure) eingetragen. Das sich sofort abscheidende salzsaure Phenylhydrazin wird weiter behandelt, wie oben angegeben.

Reaktionen der Base.

1. Sie reduziert *Fehling*sche Lösung schon in der Kälte.

2. Sie liefert mit Salzsäure das schwerlösliche Hydrochlorat.

19. Benzonitril. $C_6H_5 . CN$.

(*Sandmeyer*, Ber. d. d. chem. Ges. **17**, 2653.)

Die folgenden Operationen bis zur beendeten Destillation mit Wasserdampf sind in einem gut ziehenden Abzug auszuführen!

Man bereite sich zunächst eine Kupfercyanürlösung, indem man zu einer warmen, in einem Zweiliterkolben

befindlichen Lösung von 50 g Kupfersulfat in 200 ccm Wasser eine Lösung von 56 g Cyankalium in 100 ccm Wasser allmählich zufließen läßt. Es erfolgt dabei zunächst eine lebhafte Gasentwickelung (giftiges Cyan!) und Abscheidung eines später sich lösenden Niederschlages. In diese auf etwa 70° erwärmte Flüssigkeit wird in kleinen Portionen eine Lösung von Diazobenzolchlorid eingetragen, die vorher durch Diazotieren einer Lösung von 19 ccm (= 18,6 g) Anilin in 160 ccm Wasser und 40 ccm konzentrierter Salzsäure mit 15 g Natriumnitrit in 40 ccm Wasser dargestellt wurde. Nach beendeter Zugabe erwärmt man $^1/_4$ Stunde auf dem Wasserbade, treibt das gebildete, als dunkles Öl auf der Flüssigkeit schwimmende Nitril mit Wasserdampf über und äthert das Destillat aus. Die ätherische Lösung wird mit verdünnter Natronlauge, dann mit verdünnter Schwefelsäure wiederholt durchgeschüttelt und mit geglühtem Kaliumcarbonat getrocknet. Die abfiltrierte Lösung hinterläßt nach dem Verdunsten des Äthers ein braungefärbtes Öl, das durch Fraktionieren gereinigt wird. Die Ausbeute beträgt etwa 13 g.

20. Monoäthylanilin. $C_6H_5.NH.C_2H_5$.

50 g Anilin und 65 g Bromäthyl (etwas mehr als die berechnete Menge) werden im Wasserbade am Rückflußkühler 1 bis 2 Stunden in gelindem Sieden erhalten, bis die Masse fast vollständig erstarrt ist. Man löst jetzt in Wasser, verjagt die geringe Menge von unverändertem Bromäthyl durch Kochen, übersättigt die Lösung mit Natronlauge und extrahiert die abgeschiedenen Basen mit Äther. Das beim Verdampfen des Äthers zurückbleibende Öl ist ein Gemenge von unverändertem Anilin, von Mono- und Diäthylanilin. Dasselbe wird in verdünnter überschüssiger Salzsäure (100 g rauchende Salzsäure und 500 g Wasser) gelöst, mit Eis gekühlt und etwa 37 g Natriumnitrit zugesetzt. Dabei entstehen Diazobenzolchlorid, salzsaures Nitrosodiäthyl-

anilin und Äthylphenylnitrosamin. Das letzte scheidet sich als dunkles Öl ab und wird sofort mit Äther extrahiert.

Zur Rückverwandlung in Äthylanilin wird das Nitrosamin nach dem Verdampfen des Äthers in derselben Weise wie das Nitrobenzol mit Zinn und Salzsäure reduziert und die Base aus der salzsauren Lösung ebenso wie das Anilin isoliert und nach dem Trocknen mit Kali destilliert. Siedepunkt 204°. Ausbeute 20 bis 25 g.

21. Nitrosodimethylanilin. $C_6H_4<^{NO}_{N(CH_3)_2}$.

20 g Dimethylanilin werden in 100 g 20 prozentiger Salzsäure gelöst und in die gut gekühlte Lösung die berechnete Menge Natriumnitrit, welches in wenig Wasser gelöst ist, unter Umrühren eingetropft. Schon während der Operation scheidet sich das Hydrochlorat der Nitrosoverbindung in gelben Nadeln ab. Zur Vervollständigung der Kristallisation läßt man etwa eine Stunde stehen, filtriert dann auf der Saugpumpe und wäscht mit verdünnter Salzsäure nach. Das Salz kann durch Umkristallisieren aus heißem Wasser leicht gereinigt werden. Zur Darstellung der freien Base wird das Salz in Wasser suspendiert, mit Natronlauge in der Kälte zersetzt und die abgeschiedene Base mit Äther extrahiert. Beim Abdunsten des Äthers scheidet sich die Verbindung in prächtigen, gelbgrünen Blättern ab.

Ausbeute fast quantitativ.

Reaktionen.

1. Die salzsaure Lösung der Base wird durch Zinn oder Zink rasch entfärbt. (Bildung von Paraamidodimethylanilin.)

2. Mit Natronlauge gekocht, gibt die Nitrosoverbindung den Geruch des Dimethylamins, gleichzeitig färbt sich die alkalische Lösung dunkelrot durch Bildung von Nitrosophenol.

22. Hydrazobenzol. $C_6H_5 . NH—NH . C_6H_5$.

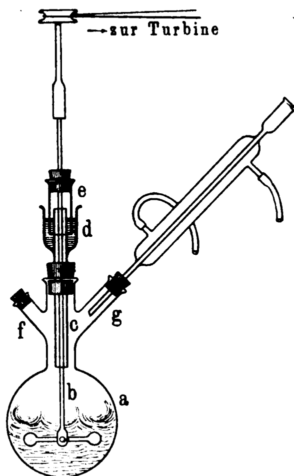
(*Alexejew*, Zeitschr. f. Chem. 1867, 33; 1868, 497; vgl. *Erdmann*, org. Präp.)

Nitrobenzol wird durch Natronlauge und Zinkstaub reduziert. Um die Lösung des ersteren zu beschleunigen, wird etwas Alkohol zugefügt.

Wegen der Heftigkeit der Reaktion darf der Zinkstaub nur allmählich zugegeben werden, und für den guten Verlauf des Prozesses ist starke Bewegung der Flüssigkeit nötig. Ferner muß der während der Operation abdestillierende Alkohol durch einen Rückflußkühler kondensiert werden.

Diese Bedingungen lassen sich leicht mit dem beistehenden Apparate (Fig. 10) erfüllen. Der Rundkolben *a* faßt ungefähr $1^1/_2$ Liter, sein Hals ist etwa 4 cm weit und trägt oben mittels eines Gummistopfens die Rührvorrichtung. Recht wirksam und zur Einführung in Kolben sehr geeignet ist die von *Schultze* angegebene Form des Rührers, bei welcher die Flügel in der Ruhe vertikal nach unten und in der Bewegung horizontal stehen. Der Rührer *b* ist verbunden mit einer gut wirkenden Wasserturbine oder einem kleinen Elektromotor und soll während des Reduktionsvorganges 400 bis 500 Touren in der Minute machen, so daß die Flüssigkeit sich in stark wallender Bewegung befindet. Der Stab des Rührers geht durch eine Glasführung *c*, die mit einem Gummistopfen auf dem großen Kolben auf-

Fig. 10.



gesetzt ist. Damit durch diese Führung keine Dämpfe aus dem Kolben entweichen, ist oben an der Führung eine Manschette *d* angebracht, in der sich etwas Wasser befindet. Da der Stab des Rührers durch einen Gummistopfen mit einem kleinen Glaszylinder *e* verbunden ist, der in das Wasser eintaucht und sich darin bewegt, so ist dadurch ein sehr wirksamer Verschluß für die von unten aufsteigenden Dämpfe hergestellt. An dem Halse des großen Kolbens sind unter einem Winkel von ungefähr 45° zwei Tuben angebracht. Der eine *f* hat ungefähr 2 cm lichte Weite und 2 bis 3 cm Länge. Er ist durch einen Stopfen verschlossen und dient zur Einführung des Zinkstaubes. Der andere *g* ist ungefähr 5 cm lang und steht mit einem Rückflußkühler in Verbindung. In den großen Kolben bringt man 50 g oder 42 ccm Nitrobenzol, 180 ccm Natronlauge (30 Proz.), 20 ccm Wasser und 50 ccm Alkohol. Während die Mischung durch den Rührer in lebhafter Bewegung erhalten wird, wirft man durch den Tubus *f* am bequemsten mit Hilfe eines kleinen Präparatenröhrchens etwa 10 g Zinkstaub ein. Die Flüssigkeit erwärmt sich bald. Man fährt mit dem Zusatz des Zinkstaubes, aber in kleineren Quantitäten (3 bis 4 g) fort, bis die Flüssigkeit ins Sieden kommt. Da die Reaktion so heftig werden kann, daß die Masse unter starkem Schäumen den ganzen Kolben erfüllt, so warte man immer mit dem Zusatz des Zinkstaubes, bis das Schäumen ganz vorüber ist. Gegen Ende des Prozesses wird die Gefahr des Überschäumens immer geringer. Die Operation kann leicht so geleitet werden, daß sie in etwa $^3/_4$ Stunden zu Ende geführt ist. Man erkennt dies an dem Farbenwechsel der Flüssigkeit, die zuerst stark rot und zuletzt nur noch gelblich ist, wovon man sich eventuell durch Abfiltrieren einer kleinen Probe, die mit Hilfe einer Pipette genommen wird, überzeugen kann. Die Menge des Zinkstaubes, die hierfür erforderlich ist, schwankt mit seiner Beschaffenheit. In der Regel genügen 100 bis 125 g. Nachdem aller Zinkstaub ein-

getragen ist, setzt man das Rühren noch etwa 15 Minuten lang fort, versetzt dann mit etwa 1 Liter kaltem Wasser und saugt das Gemisch von Zinkschlamm und gefälltem Hydrazobenzol auf der Nutsche ab. Nachdem das Alkali durch Waschen mit Wasser entfernt und das Wasser scharf abgesogen ist, wird die Masse zur Lösung des Hydrazobenzols mit etwa $^3/_4$ Liter Alkohol auf dem Wasserbade ausgekocht. Aus der heiß abgenutschten Lösung kristallisiert beim Erkalten und nachträglichen Kühlen in einer Kältemischung der größere Teil des Hydrazobenzols als nahezu farblose, aus glänzenden Blättchen bestehende Masse aus. Die Mutterlauge dient zum nochmaligen Auskochen des Zinkschlammes und wird dann noch heiß mit viel heißem Wasser versetzt, wobei der Rest des Hydrazobenzols ebenfalls hübsch kristallisiert, aber etwas orange gefärbt ausfällt. Die Gesamtausbeute beträgt etwa 33 g, oder 88 Proz. der Theorie. Durch Umkristallisieren aus heißem Alkohol kann das Präparat ganz farblos vom Schmelzpunkt 125 bis 126° erhalten werden. Es wird am besten in einer zugeschmolzenen Röhre aufbewahrt, da es sich an der Luft durch Oxydation langsam färbt.

Charakteristisch ist sein Verhalten gegen *Fehling*sche Lösung, die es ähnlich dem Phenylhydrazin in der Wärme stark reduziert.

Will man die oben beschriebene, sehr wirksame, aber etwas komplizierte Rührvorrichtung vermeiden, so verwendet man einen Rundkolben von $1^1/_2$ Liter, der nur den seitlichen Tubus *f* zum Eintragen des Zinkstaubes hat; man verschließt den Hals des Kolbens mit einem Stopfen, durch den ein ziemlich weites Glasrohr geht, und verbindet dieses durch einen kurzen Gummischlauch derart mit einem Rückflußkühler, daß der Kolben während der Reduktion mit der Hand kräftig geschüttelt werden kann. Die Einführung des Zinkstaubes geschieht in der geschilderten Weise durch den seitlichen Tubus. Da das Schütteln aber nicht so regelmäßig ausgeführt werden kann wie das Rühren, so ist

der Verlauf der Reaktion nicht so glatt, und deshalb die Ausbeute etwas geringer.

Benzidin.

Die Umlagerung des Hydrazobenzols in Benzidin, $NH_2 . C_6H_4 . C_6H_4 . NH_2$, vollzieht sich am glattesten mit ganz verdünnter Säure und bei niedriger Temperatur. 5 g fein gepulvertes Hydrazobenzol werden mit 125 ccm Salzsäure von 3 Proz. bei 20° bis 30° geschüttelt. Im Laufe von 15 bis 30 Minuten findet, wenn das Ausgangsmaterial rein war, fast völlige Lösung statt. Zum Schluß erwärmt man kurze Zeit auf 45 bis 50°, fügt zur Lösung des etwa auskristallisierten Benzidinsalzes noch wenig Wasser zu und filtriert warm. Aus der kaum gefärbten Lösung kann man durch Schwefelsäure das Sulfat und durch starke Salzsäure das Hydrochlorat des Benzidins als farblose, kristallinische Masse fällen. Zur Gewinnung der freien Base übersättigt man die kalte Lösung mit Natronlauge, filtriert auf der Nutsche und wäscht mit kaltem Wasser. Ausbeute ungefähr 85 Proz. Zur völligen Reinigung wird das Benzidin aus viel heißem Wasser oder aus sehr wenig heißem Alkohol umkristallisiert. Schmelzpunkt gegen 125°. Im Gegensatz zum Hydrazobenzol reduziert die Base *Fehling*sche Lösung nicht.

23. Jodäthyl. C_2H_5J.

10 g amorpher Phosphor werden in einem Kolben mit 50 g absolutem Alkohol übergossen und dazu im Laufe von 1 bis $1^1/_2$ Stunden unter häufigem Umschütteln 100 g zerriebenes Jod zugefügt. Man läßt das Gemisch mehrere Stunden unter zeitweisem Umschütteln bei gewöhnlicher Temperatur stehen, erhitzt dann eine Stunde im Wasserbade am Rückflußkühler und destilliert schließlich den größten Teil der Flüssigkeit aus dem Wasserbade ab.

Als Rückstand bleibt neben amorphem Phosphor eine konzentrierte Lösung von phosphoriger Säure und Phosphorsäure, welche nicht weiter zu verwerten ist.

Das durch freies Jod braun gefärbte Destillat ist ein Gemisch von Alkohol und Jodäthyl. Es wird mit dem mehrfachen Volumen Wasser und so viel Natronlauge versetzt, daß bei kräftigem Umschütteln das abgeschiedene Jodäthyl vollständig entfärbt wird.

Man hebt dann das Öl im Scheidetrichter ab, trocknet mit gekörntem Chlorcalcium und destilliert über demselben aus dem Wasserbade ab [1]). Hat man durch Waschen mit Wasser den Alkohol vollständig entfernt, so ist das Präparat chemisch rein. Beim Aufbewahren in Glasgefäßen färbt sich das Jodäthyl durch Ausscheidung von Jod allmählich violett bis braun. Man kann dies verhindern, indem man zu der Flüssigkeit eine kleine Menge fein verteiltes Silber zusetzt. Ausbeute 100 g.

24. Aldehyd und Aldehydammoniak.



CH_3CHO. $CH_3CHO.NH_3$.

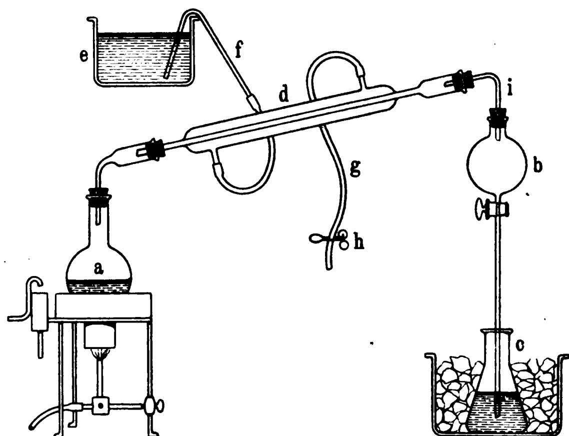
200 g Kaliumdichromat, welches in linsengroße Stücke zerschlagen ist, werden in einem Kolben von mindestens 2 Litern, der mit Kühler und einer in Kältemischung befindlichen Vorlage verbunden ist, mit 600 g Wasser übergossen. Dazu läßt man dann ein Gemisch von 200 g Alkohol und 270 g konzentrierter Schwefelsäure aus einem Tropftrichter unter öfterem Umschütteln langsam zufließen. Die Masse erwärmt sich von selbst, färbt sich grün, und es destilliert eine reichliche Menge von Aldehyd neben Alkohol und Wasser. Zum Schluß treibt man noch durch Erwärmen den im Reaktionsgemisch enthaltenen Aldehyd vollends über.

---

[1]) Alle Flüssigkeiten, welche unter 100° sieden, können über Chlorcalcium destilliert werden.

Das Destillat wird aus dem Kolben *a* (Fig. 11), der sich in einem Wasserbade befindet, nochmals destilliert. Die Dämpfe passieren den aufrecht stehenden Kühler *d*, welcher aus dem Gefäße *e* durch den heberartig angebrachten Gummischlauch *f* mit Wasser von 25° gefüllt wird. Dies letztere fließt durch den Schlauch *g* ab in dem Maße, wie die Klemmschraube *h* gestellt ist.

Fig. 11.



In dem Kühler werden die Alkohol- und Wasserdämpfe kondensiert, während die Aldehyddämpfe durch das Rohr *i* und den Tropftrichter *b* in die Vorlage *c* gelangen. Die letztere enthält trockenen, gekühlten Äther, welcher den Aldehyd leicht absorbiert. Leitet man in den Äther später trockenes Ammoniak [1]) unter guter Kühlung ein, so scheidet sich das Aldehydammoniak sofort in Kristallen ab. Diese werden auf

[1]) Dasselbe wird entweder einer Bombe entnommen oder aus konzentrierter Ammoniaklösung durch Erwärmen entwickelt und durch Überleiten über gebrannten Kalk getrocknet.

der Saugpumpe filtriert, mit Äther gewaschen und auf Fließpapier getrocknet. Zur Gewinnung von reinem Aldehyd werden die Kristalle mit verdünnter Schwefelsäure destilliert, der Aldehyd mit Chlorcalcium getrocknet und nochmals destilliert. Siedepunkt 21°.

Das frisch bereitete Aldehydammoniak wird zweckmäßig sofort zur Darstellung des Präparates 57 verwendet.

Reaktionen.

1. Reduktion einer ammoniakalischen Silberlösung: — Silberspiegel. Die Probe kann bei Gegenwart von überschüssigem Ammoniak mißlingen.

2. Färbung einer wässerigen Aldehydlösung beim Erwärmen mit Alkalien.

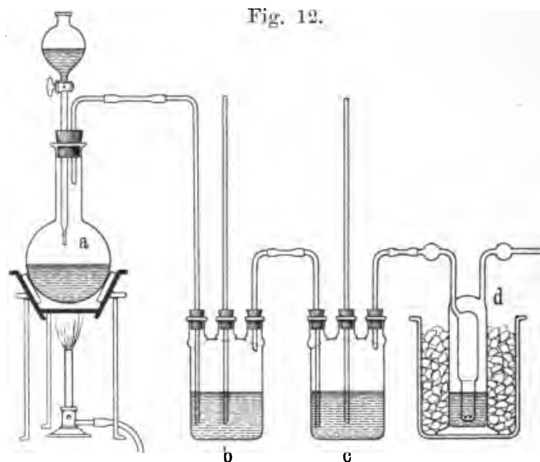
3. Umwandlung in Paraldehyd durch einen Tropfen konzentrierte Schwefelsäure.

25. Äthylenbromid. $C_2H_4Br_2$.

50 g absoluter Alkohol werden mit 300 g konzentrierter Schwefelsäure gemischt und in den etwa 2 Liter fassenden Rundkolben *a* (Fig. 12), der in der Zeichnung verhältnismäßig zu klein ist, eingefüllt. Das Gemisch wird vorsichtig erhitzt, bis eine lebhafte Entwickelung von Äthylen eintritt. Man läßt jetzt aus dem Tropftrichter, dessen Ausflußöffnung verengt ist, ein Gemisch von einem Teile Alkohol mit zwei Teilen konzentrierter Schwefelsäure so rasch zufließen, daß eine konstante Gasentwickelung ohne starkes Schäumen stattfindet. Die entweichenden Gase passieren die beiden Waschflaschen *b* und *c*, von welchen die erstere mit Wasser, die zweite mit verdünnter Natronlauge gefüllt ist. Dann treten sie in das Absorptionsgefäß *d*, welches mit 100 g Brom gefüllt und durch Eis gekühlt ist. Das Einleiten des Äthylens wird fortgesetzt, bis das Brom völlig entfärbt ist. Eventuell ist hierzu eine neue Beschickung des

Entwickelungsgefäßes nötig. Jetzt wird der Inhalt des Absorptionsgefäßes mit verdünnter Natronlauge gewaschen, das Öl abgehoben, mit Chlorcalcium getrocknet,

Fig. 12.



von diesem schließlich abfiltriert und fraktioniert. Siedepunkt 131,5°. Ausbeute 100 g.

26. Glycol. $C_2H_4(OH)_2$.

(*Zeller* und *Hüfner* [Journ. prakt. Chem. **11**, 229].)

94 g Äthylenbromid, 69 g reines Kaliumcarbonat (dargestellt aus Bicarbonat) und 500 g Wasser werden etwa 10 Stunden am Rückflußkühler gekocht, bis alles Bromid verschwunden ist. Man tut gut, in den Kolben Holzstäbchen einzubringen, um das Sieden und die Mischung des Öls mit dem Wasser zu erleichtern.

Nachdem das Öl verschwunden ist, wird die wässerige Lösung im Vakuum aus einem Bade mit Wasser von etwa 50° eingedampft, wobei der beim Phenylhydrazin beschriebene Apparat zu benutzen ist. Die

zurückbleibende, fast trocken erscheinende Kristallmasse wird zweimal mit absolutem Alkohol ausgezogen, filtriert, und das alkoholische Filtrat wieder im Vakuum eingedampft. Der Rückstand wird direkt am besten aus einem Ölbade bei gewöhnlichem Druck fraktioniert.

Siedepunkt des Glycols 197°. Ausbeute: 9 bis 10 g.

27. Methylamin. CH_3NH_2.

(*A. W. Hofmann,* Ber. d. d. chem. Ges. **15**, 765.)

25 g Acetamid, das durch Abpressen auf Ton oder zwischen Filtrierpapier mittels der Handpresse vom anhaftenden Öle befreit ist, werden in einem Kolben von 1/2 Liter mit 23 ccm Brom übergossen. Hierzu gibt man in kleinen Portionen und unter guter Kühlung mit Eiswasser so viel einer Lösung von 40 g Kaliumhydroxyd in 350 ccm Wasser, bis die Lösung hellgelb geworden ist, und gießt diese zu einer in einem Literkolben befindlichen und vorher auf etwa 75° erwärmten Lösung von 80 g Kalihydrat in 150 ccm Wasser. Dann erwärmt man unter Einstellen eines Thermometers vorsichtig auf dem Wasserbade, bis die Temperatur auf etwa 70° gestiegen ist. Andererseits ist durch rechtzeitiges Abkühlen dafür zu sorgen, daß die Temperatur der nunmehr sich selbst erwärmenden Flüssigkeit 75° nicht übersteigt. Sobald die bei 70 bis 75° gehaltene Lösung farblos und klar geworden, und auch ohne äußere Wärmezufuhr ein Steigen der Temperatur nicht mehr zu beobachten ist, wird noch kurze Zeit bei obiger Temperatur digeriert und alsdann das gebildete Amin unter Vorlage eines nach abwärts geneigten Kühlers abdestilliert, bis das Destillat nicht mehr alkalisch reagiert. Es ist dabei das Ende des Kühlrohres mit einem weiten, nach abwärts gebogenen Vorstoß zu versehen, der etwa 1 cm tief in verdünnte Salzsäure eintaucht, oder man bedient sich, um das Zurücksteigen der Salzsäure zu vermeiden, der bei Präparat Nr. 24

(Aldehydammoniak) angegebenen Apparatur. Nach beendeter Destillation verdampft man die saure Lösung, trocknet den pulverisierten Rückstand bei etwa 110° und extrahiert ihn mit etwa der fünfzehnfachen Gewichtsmenge heißen, absoluten Alkohols. Ungelöst bleibt dabei etwas Ammoniumchlorid, aus dem Filtrat kristallisiert rasch das Methylaminchlorhydrat in dünnen, glänzenden Blättchen aus. Es empfiehlt sich, die heiße Lösung auf einer Nutsche abzusaugen mit Absaugflasche, die im Trockenschrank vorzuwärmen ist. Die in der Mutterlauge zurückgehaltene Substanz kann durch Einengen der Lösung auf etwa ein Drittel des Volumens gewonnen werden.

Die Ausbeute beträgt etwa 13 g salzsaures Methylamin.

Reaktionen des Methylamins.

1. Erwärmen einer Probe mit konzentrierter Natronlauge. Geruch, Brennbarkeit des Gases.
2. Eine kleine Probe wird in konzentrierter, wässeriger Lösung mit Platinchlorid versetzt: Kristallform des Chloroplatinates unter dem Mikroskop. Mit Ammoniumchloroplatinat zu vergleichen.
3. Verhalten der angesäuerten, wässerigen Lösung bei Zugabe einiger Tropfen Natriumnitritlösung und gelindem Erwärmen.
4. Isonitrilprobe (siehe Anilin).
5. Senfölprobe: Eine kleine Messerspitze salzsaures Methylamin wird im Reagenzglas mit 1 bis 2 Tropfen starker Natronlauge, dann mit einem Tropfen Schwefelkohlenstoff und 3 bis 4 Tropfen Alkohol versetzt. Dazu fügt man wenig Wasser und einen Überschuß einer verdünnten Silbernitratlösung und erhitzt bis zum Sieden, wobei der sehr stechende Geruch des Methylsenföles auftritt.

Die Umwandlung einer Säure in Amin gelingt auch nach der Methode von *Curtius* über Säureester, Hydrazid, Azid und Urethan. (Journ. f. prakt. Chem. **50**, 275, 295; **52**, 210 bis 215, 227, 243.)

28. Benzylchlorid. $C_6H_5 . CH_2Cl$.

100 g Toluol und 5 g Phosphorpentachlorid als Chlorüberträger werden in einem Kolben von etwa 300 ccm tariert, dann am gut wirkenden Rückflußkühler zum gelinden Sieden erhitzt und gleichzeitig ein ziemlich kräftiger Strom von getrocknetem Chlor aus der Bombe eingeleitet.

Die Operation wird unterbrochen, wenn die Gewichtszunahme des Kolbens etwa 37 g beträgt, was dem Eintritt von 1 Atom Chlor entspricht. Diese Gewichtszunahme tritt im Sonnenlichte sehr schnell ein, während sie an trüben Tagen erst nach mehreren Stunden erreicht wird.

Fig. 13.

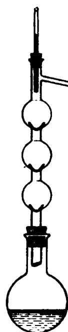
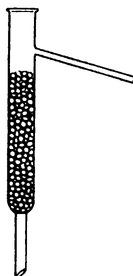


Fig. 14.



Die Reaktionsflüssigkeit wird direkt der fraktionierten Destillation unterworfen: Dabei geht zunächst unverändertes Toluol über, dann folgt als Hauptfraktion das Benzylchlorid, aufzufangen von 160 bis 190°, und als Rückstand bleibt ein Gemenge chlorreicherer Produkte (besonders Benzalchlorid).

Das Benzylchlorid wird durch nochmaliges Fraktionieren gereinigt. Dazu benutzt man nicht den gewöhnlichen Fraktionierkolben, sondern den beistehenden *Linnemann*schen Apparat (Fig. 13), in welchem die unteren Öffnungen der drei Kugeln durch je ein Stück Platinnetz bedeckt sind, oder die mit Glasperlen gefüllte *Hempel*sche Fraktionierröhre (Fig. 14).

Siedepunkt 176°. Ausbeute etwa 50 g.

29. Bittermandelöl. $C_6H_5 . CHO$.

50 g Benzylchlorid werden mit 40 g Kupfernitrat und 250 g Wasser am Rückflußkühler 5 bis 8 Stunden gekocht, bis eine Probe des Öles keinen oder nur einen geringen Chlorgehalt mehr zeigt. Um die Oxydation der Bittermandelöldämpfe durch die Luft während des langen Prozesses zu vermeiden, ist es nötig, einen langsamen Kohlensäurestrom durch den Apparat durchzuleiten. Auch bei den weiteren Operationen schließe man die Luft nach Möglichkeit ab.

Jetzt wird das Öl mit Äther extrahiert, der Äther verdampft und das Öl mit einer konzentrierten Lösung von Natriumbisulfit — man benutze dazu die käufliche Lösung von 40 Proz. $NaHSO_3$ — anhaltend geschüttelt. Dabei erstarrt die Masse zu einem Brei von Kristallen der Aldehydbisulfitverbindung. Diese wird nach einigen Stunden auf der Pumpe abfiltriert und erst mit wenig Wasser, dann mit Alkohol gewaschen. Nach dem Absaugen des Alkohols werden die Kristalle mit verdünnter Schwefelsäure erwärmt, der in Freiheit gesetzte Aldehyd mit Äther extrahiert, die Ätherlösung durch geglühtes Natriumsulfat getrocknet, der Äther verdampft und der Aldehyd destilliert. Siedepunkt 179°. Infolge der leichten Oxydierbarkeit des Bittermandelöles entsteht ein beträchtlicher Verlust. Ausbeute nur 16 bis 20 g.

30. Benzylalkohol. $C_6H_5 . CH_2 . OH$.

(*R. Meyer*, Ber. d. d. chem. Ges. **14**, 2394.)

50 g Bittermandelöl werden in einer Stöpselflasche von 300 bis 400 ccm Inhalt mit einer kalten Lösung von 45 g festem Kali in 30 g Wasser bis zur bleibenden Emulsion geschüttelt und die Mischung 15 bis 20 Stunden sich selbst überlassen. Dabei erstarrt dieselbe durch Ausscheidung von Kaliumbenzoat. Man fügt Wasser bis zur Lösung der Kristalle zu, wobei auch

der Benzylalkohol in Lösung geht. Die Flüssigkeit wird deshalb direkt mit Äther mehrmals ausgeschüttelt, die ätherische Lösung zur Entfernung von unverändertem Benzaldehyd mit Natriumbisulfitlösung behandelt, der Äther getrennt, mit Natriumsulfat getrocknet, filtriert, abdestilliert und das Öl fraktioniert. Der größte Teil geht innerhalb weniger Grade über und ist reiner Benzylalkohol. Die Ausbeute beträgt etwa 90 Proz. der Theorie. Siedepunkt des Alkohols 206°.

31. Benzoin. $C_6H_5.CO.CHOH.C_6H_5$.

(*Zincke*, Liebigs Ann. **198**, 150.)

50 g Bittermandelöl werden mit 5 g frischem Cyankalium (käufliches 96 proz. Präparat), 100 g Alkohol und 100 g Wasser 15 bis 20 Minuten am Rückflußkühler gekocht. Beim Erkalten scheidet sich das Benzoin als Kristallbrei ab. Man filtriert an der Pumpe und kristallisiert das Produkt aus heißem Alkohol unter Anwendung von Tierkohle um. Die erste Mutterlauge wird nochmals mit etwa 2 g Cyankalium zum Sieden erhitzt und das gebildete Benzoin wie zuvor abgeschieden. Ausbeute etwa 45 g. Schmelzpunkt 134°.

32. Benzil. $C_6H_5.CO.CO.C_6H_5$.

20 g Benzoin werden mit Salpetersäure (spez. Gew. 1,41) auf dem Wasserbade erhitzt, wobei eine lebhafte Reaktion stattfindet. Die festen Kristalle verwandeln sich bald in ein gelbes Öl, welches anfangs ein Gemenge von Benzil und Benzoin ist. Durch öfteres Umschütteln sorgt man dafür, daß das Öl in innige Berührung mit der Säure gelangt.

Die Oxydation dauert 1 bis 2 Stunden. Von der vollständigen Umwandlung des Benzoins überzeugt man sich am besten durch eine Probe mit *Fehling*scher Lösung. Zu dem Zwecke gießt man einen Tropfen des Öles in Wasser, wobei dasselbe kristallinisch erstarrt;

diese Kristalle löst man in Alkohol, verdünnt mit Wasser, fügt dann *Fehling*sche Lösung zu und erwärmt auf 60 bis 70°. Solange noch Benzoin zugegen ist, findet die Abscheidung von Cuprooxyd statt. Sobald die Oxydation beendet ist, gießt man das Produkt in Wasser, filtriert die erstarrte Kristallmasse und löst in heißem Alkohol. Beim Erkalten scheidet sich das Benzil in prächtigen, gelben Prismen ab. Die Ausbeute ist sehr gut.

Kontrolle der Reinheit durch die Bestimmung des Schmelzpunktes 90°.

33. Benzilsäure. $(C_6H_5)_2:COH.CO_2H$.

In einem Silber- oder Kupfertiegel[1]) werden 40 g Ätzkali mit wenig Wasser geschmolzen, dann in die auf 150° abgekühlte Masse unter Umrühren 10 g trockenes Benzil eingetragen. Das Benzil schmilzt und verwandelt sich nach kurzer Zeit in eine feste Masse von benzilsaurem Kali. Sobald alles Öl verschwunden ist, läßt man erkalten, löst dann die ganze Schmelze in Wasser und fällt die Benzilsäure durch Übersättigen mit Salzsäure. Nach dem Erkalten der Lösung wird die Kristallmasse filtriert und mit kaltem Wasser gewaschen.

Die so erhaltene Rohsäure enthält gewöhnlich kleine Mengen von Benzoësäure. Um diese zu entfernen, kocht man das Produkt in einer Schale mit Wasser, bis der Geruch der Benzoësäure verschwunden ist.

---

[1]) Für die meisten Alkalischmelzen sind Tiegel und Spatel von Kupfer brauchbar und wegen des viel billigeren Preises den Silbergefäßen vorzuziehen.

Um die Temperatur der Schmelze zu bestimmen, benutzt man gewöhnliche Thermometer, welche vor der Wirkung des Alkalis durch eine eng anliegende Hülle von dünnem Kupferblech geschützt sind. Dieselben können, wenn sie genügend stark sind, zugleich als Rührer dienen.

Die nicht flüchtige Benzilsäure wird sodann durch Umkristallisieren aus heißem Wasser gereinigt. Ausbeute fast quantitativ.

Schmelzpunkt 150°.

Charakteristische Reaktion.

Die Säure löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit prachtvoll rotvioletter Farbe, welche beim Verdünnen mit Wasser wieder verschwindet.

34. Zimtsäure. $C_6H_5.CH:CH.CO_2H$.

(Nach der Reaktion von *Perkin*.)

20 g Bittermandelöl werden mit 30 g frisch destilliertem Essigsäureanhydrid und 10 g wasserfreiem (d. h. geschmolzenem), fein zerriebenem Natriumacetat acht Stunden im Ölbade am Rückflußkühler gekocht. Die noch heiße Masse wird in die vier- bis fünffache Menge Wasser gegossen und so lange Wasserdampf hindurchgeleitet, bis alles unveränderte Bittermandelöl abgetrieben ist. Dabei wird zugleich das überschüssige Essigsäureanhydrid entweder übergetrieben oder als Essigsäure gelöst. Die rückständige Masse, welche ein Gemenge von Wasser, Essigsäure und einem darin suspendierten braunen Öl ist, scheidet beim Erkalten reichliche Mengen Zimtsäure aus.

Man behandelt deshalb das Gemenge, ohne zuvor zu filtrieren, sofort in der Wärme mit überschüssiger, fester Soda.

Dabei geht die Zimtsäure als Natronsalz in Lösung. Von dem ungelösten Öl wird heiß durch ein nasses Faltenfilter filtriert.

Beim Ansäuern des Filtrates mit Salzsäure scheidet sich die Zimtsäure schon in der Wärme als kristallinische Masse ab. Man läßt zur Vervollständigung der Kristallisation erkalten, filtriert die abgeschiedene Zimt-

säure und reinigt sie durch ein- bis zweimalige Kristallisation aus heißem Wasser.

Bestimmung des Schmelzpunktes (133°).

Ausbeute 15 bis 20 g.

35. Hydrozimtsäure. $C_6H_5 . CH_2 . CH_2 . CO_2H$.

10 g gepulverte Zimtsäure werden in 50 g Wasser und der berechneten Menge Natronlauge in einer Stöpselflasche von etwa 200 ccm Inhalt gelöst und in die Lösung allmählich unter kräftigem Umschütteln $2^1/_2$ proz. Natriumamalgam[1]) eingetragen. Bei guter Qualität des Amalgams genügen 200 bis 250 g.

Schließlich wird die alkalische Lösung vom Quecksilber abgegossen, mit Salzsäure gefällt und die abgeschiedene Hydrozimtsäure durch Umkristallisieren aus nicht zu wenig Wasser gereinigt. Kontrolle der Reinheit durch Bestimmung des Schmelzpunktes 47°. Ausbeute sehr gut.

36. Hexahydrobenzol. C_6H_{12}.

(*Sabatier* und *Senderens*, Compt. rend. **132**, 210.)

Ein Gemisch von gleichen Gewichtsteilen Nickeloxyd und griesförmig gepulvertem Bimsstein wird mit

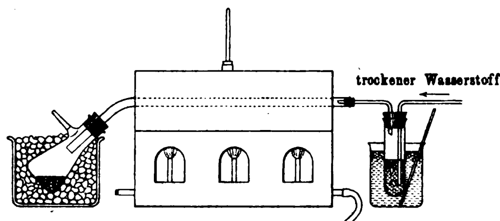
---

[1]) Zur Bereitung des Amalgams gießt man 500 g reines, trockenes Quecksilber in einen Porzellanmörser unter gut ziehendem Abzug und trägt die $2^1/_2$ Proz. metallisches Natrium in Scheiben von der Größe eines Zweimarkstückes ziemlich rasch hintereinander ein, wobei man jedes einzelne Scheibchen mit dem Pistill unter das Quecksilber auf den Boden des Mörsers aufdrückt. Bei einiger Vorsicht kann man so leicht die lästige Entzündung des Metalls und das Umherschleudern von brennenden Natriumstückchen vermeiden. Immerhin ist es durchaus notwendig, bei dieser Operation das Gesicht durch die Glasscheibe des Abzuges und die Hände durch Handschuhe zu schützen.

Das Präparat wird in Stöpselflaschen mit weiter Öffnung und Schutzkappe aufbewahrt.

Wasser befeuchtet, nach dem Trocknen zu einem groben Pulver zerbrochen und in einem etwa 40 cm langen Verbrennungsrohr bei möglichst niedriger Temperatur durch Wasserstoff reduziert. Die Umwandlung erkennt man an dem Übergang der schwarzen Farbe in hellgrau. Sie ist beendet, wenn kein Wasserdampf mehr entweicht. Das Rohr wird dann in einem geeigneten Ofen, z. B. einem *Volhard*schen Petroleumofen (Fig. 15), auf 180 bis 190° erhitzt und ein langsamer Strom von trockenem Wasserstoff, welcher ein Gefäß mit etwa 30 ccm Benzol durchstrichen hat, durchgeleitet. Das gebildete Hexahydrobenzol kondensiert sich in der mit Eis gekühlten

Fig. 15.



Vorlage. Der Wasserstoffstrom soll 100 ccm pro Minute nicht übersteigen. Um die Operation abzukürzen, kann das Benzol auf 30° erwärmt werden. Nach etwa sieben Stunden unterbricht man die Operation, wägt das nicht verflüchtigte Benzol zurück und behandelt das noch mit etwas Benzol verunreinigte Destillat mit einem Nitriergemisch von Schwefelsäure und Salpetersäure. Man trennt das leichtere Öl von der Säure, wäscht mit Wasser und trocknet über Calciumchlorid. Beim Fraktionieren geht das Hexahydrobenzol bei 80 bis 82° über.

Ausbeute wenigstens 80 Proz. des verflüchtigten Benzols.

37. Acetessigester. $CH_3.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5$.

(*Wislicenus*, Liebigs Ann. **186**, 214.)

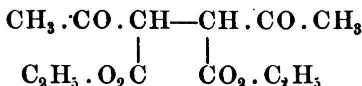
In 300 g besten, käuflichen Essigester werden 30 g Natrium mit der Presse in Drahtform hineingepreßt und der Kolben sofort mit einem Rückflußkühler verbunden. Die Flüssigkeit gerät bald ins Sieden. Wenn die Wärmeentwickelung nachläßt, erhitzt man auf dem Wasserbade bis zur vollständigen Lösung des Metalles. In die noch warme, flüssige Masse gießt man unter Umschütteln vorsichtig verdünnte Schwefelsäure (1 : 5) bis zur sauren Reaktion und läßt erkalten. Nachdem die durch Schütteln gut durcheinander gearbeiteten Flüssigkeiten sich wieder getrennt haben, hebt man die obere ab, wäscht sie noch einmal mit wenig Wasser und destilliert aus einem Kolben bei Wasserbadhitze den größten Teil des unveränderten Essigesters ab. Der Rückstand wird darauf mehrmals fraktioniert destilliert. Die Fraktion von 175 bis 185° enthält fast reinen Acetessigester. Die in der Retorte bleibenden gelben Rückstände erstarren beim Erkalten zu einem festen Kristallbrei von Dehydracetsäure. Die Ausbeute an Acetessigester erreicht im Maximum den Betrag von 50 g, bleibt aber bei langer Dauer der Auflösung des Metalles, oder wenn man, was auf dasselbe hinauskommt, mit größeren Mengen auf einmal operiert, oft wesentlich hinter dieser Größe zurück.

Reaktionen des Acetessigesters.

1. Färbung mit Eisenchlorid.

2. Löslichkeit in Alkalien. Durch Säuren wird der Ester wieder gefällt. Kocht man dagegen die alkalische Lösung einige Zeit, so wird der Ester vollständig zersetzt und liefert Alkohol, Kohlensäure, Aceton und kleinere Mengen von Essigsäure. Eine ähnliche Zersetzung erleidet er beim längeren Kochen mit verdünnten Säuren.

38. Diacetbernsteinsäureester.



25 g Acetessigester werden in 150 g reinem Äther, der über Natrium getrocknet ist, in einer Stöpselflasche von etwa 500 ccm, die mit Rückflußkühler versehen ist, gelöst und zu dieser Lösung 5 g Natrium, am besten in Form von feinem Draht zugegeben. Den Metalldraht stellt man mit Hilfe einer Presse her. Bei der Pressung läßt man den Draht direkt in reinen Äther oder besser in Toluol eintreten, um ihn vor der Feuchtigkeit der Luft zu schützen.

Unter lebhafter Wasserstoffentwickelung verwandelt sich das Natrium allmählich in eine äußerst fein verteilte Masse von Natracetessigester. Nach ein bis zwei Stunden ist die Hauptreaktion zu Ende. Ein Teil des Natriums ist jetzt durch den Natracetessigester so umhüllt, daß es nicht mehr angegriffen wird. Man verschließt deshalb die Flasche für einen Moment mit dem Stöpsel und schüttelt kräftig um. Das Metall wird wieder blank, die Wasserstoffentwickelung beginnt von neuem, und wenn man diese Operation einige Male wiederholt, so ist das Metall in verhältnismäßig kurzer Zeit verschwunden.

Jetzt löst man 20 g feingepulvertes Jod in reinem Äther und gießt diese Lösung in kleinen Portionen unter fortwährendem Umschütteln zu dem Natracetessigester. Die Umsetzung findet momentan statt, und es scheidet sich eine reichliche Menge von Jodnatrium ab. Sobald die Farbe des Jods nicht sofort verschwindet, wird die Lösung filtriert, der Äther verdampft und der zurückbleibende Diacetbernsteinsäureester nach dem Erstarren und Abpressen auf Ton aus warmer, 50 prozentiger Essigsäure umkristallisiert.

Reaktion auf 1, 4-Diketone.

(*L. Knorr*, Ber. d. d. chem. Ges. **19**, 46.)

Man löst eine kleine Probe des Diacetbernsteinsäureesters in Eisessig, fügt eine Lösung von Ammoniak in überschüssiger Essigsäure zu und kocht das Gemisch etwa eine halbe Minute lang, fügt dann verdünnte Schwefelsäure zu und kocht abermals, während man einen Fichtenspahn in die Lösung einführt. Eine intensive Rötung des Spahns zeigt die Bildung eines Pyrrolderivates an.

39. Malonsäurediäthylester. $CH_2(CO_2C_2H_5)_2$.

100 g zerriebene Chloressigsäure werden mit 150 g zerstoßenem Eis versetzt und in 125 g Natronlauge von $33^1/_3$ Proz. gelöst. Ist die Flüssigkeit noch sauer, so wird sie jetzt mit Natronlauge genau neutralisiert und dann mit einer Lösung von 69 g Cyankalium in 130 g Wasser versetzt, die die Temperatur von 40° hat. Das Gemisch erwärmt sich von selbst, und die Temperatur steigt auf 50 bis 60°. Nach einer Stunde erwärmt man langsam auf 100° und hält eine Stunde bei dieser Temperatur. Dann läßt man auf 20° erkalten, fügt wieder 125 g obiger Natronlauge zu und erwärmt abermals auf 100°, bis kein Ammoniak mehr entweicht, was nach zwei bis drei Stunden der Fall zu sein pflegt. Wenn eine Probe der Flüssigkeit, mit mehr Natronlauge versetzt, beim Kochen kein Ammoniak mehr gibt, so ist die Verwandlung der Cyanessigsäure in Malonsäure beendet. Man fügt dann eine warme etwa 25 proz. Lösung von Chlorcalcium zu, solange noch eine Fällung entsteht. Hierzu sind ungefähr 120 g des käuflichen, trockenen Chlorcalciums, oder die entsprechende Menge kristallisierten Salzes notwendig. Das gefällte Calciummalonat bildet anfangs einen dicken, amorphen Brei, verwandelt sich aber im Laufe von 24 Stunden völlig in eine kristallinische Masse. Sie wird auf der Nutsche ab-

gesaugt, mit sehr wenig kaltem Wasser gewaschen und am besten auf der Presse scharf abgepreßt. Zum Schluß wird das Salz auf dem Wasserbade getrocknet, enthält dann allerdings noch etwas Kristallwasser, das bei 100° im Vakuum entweicht, dessen Entfernung aber für den nachfolgenden Zweck nicht nötig ist. Die Ausbeute beträgt 90 bis 95 Proz. der Theorie.

Zur Veresterung mit Alkohol und gasförmiger Salzsäure verwendet man auf 100 g Calciumsalz, das auf dem Wasserbade scharf getrocknet ist, 250 g absoluten Alkohol und benutzt einen Kolben von etwa 1 Liter Inhalt. Da sich das Calciummalonat bei der Operation leicht zusammenballt und dann schwer angegriffen wird, so übergießt man zunächst etwa 20 g mit der ganzen Alkoholmenge, leitet einen starken Strom von gut getrockneter Salzsäure ein, so daß die Flüssigkeit sich erwärmt und trägt nun in dem Maße, wie das Salz verschwindet, neue Quantitäten, jedesmal 15 bis 20 g, im Laufe von einer halben Stunde ein, bis alles gelöst und die alkoholische Flüssigkeit mit Salzsäure gesättigt ist. Nach 24 stündigem Stehen wird die Lösung durch Eintragen von gepulvertem Calciumcarbonat (Kreide) neutralisiert, dann der Alkohol unter vermindertem Druck abdestilliert und der zurückbleibende Ester ausgeäthert. Die ätherische Lösung wird mit Chlorcalcium getrocknet, der Äther abdestilliert und der Rückstand fraktioniert.

Siedepunkt 197 bis 198° (korr.). Ausbeute 75 Proz. der Theorie.

40. Benzylmalonester. $C_6H_5 . CH_2 . CH(CO_2C_2H_5)_2$.

(*M. Conrad,* Liebigs Ann. **204**, 174.)

7,2 g Natrium (1 Atom) werden in 150 ccm absolutem Alkohol aufgelöst, dann 50 g Malonsäureäthylester (1 Mol.) und 43 g reines, käufliches Benzylchlorid (1 Mol.) zugegeben. Nach einigen Minuten tritt starke Erwärmung der klaren Lösung bei gleichzeitiger Abscheidung von Chlornatrium ein; nach 10 Minuten wird

ohne vorherige Filtration der Alkohol auf dem Wasserbade abgedampft. Die Reaktion der Flüssigkeit ist zum Schluß nur schwach alkalisch. Zum Rückstand gibt man Wasser, um das Chlornatrium zu lösen und nimmt das abgeschiedene Öl mit Äther auf. Die ätherische Lösung wird mit Kaliumcarbonat oder geglühtem Natriumsulfat getrocknet, der Äther verdampft und der Rückstand unter stark vermindertem Druck fraktioniert. Unter 11 mm Druck geht der Benzylmalonester als farbloses, dünnflüssiges Öl zum größten Teil bei 166 bis 169° über. Das Destillat wird bis 175° aufgefangen. Die Ausbeute beträgt 45 bis 50 g (Ber. 78 g). Eine abermalige Fraktionierung liefert 40 bis 45 g eines bei 166 bis 168° siedenden Produktes.

Der Ester siedet unter 15 mm Druck bei 173°, unter 20 mm bei 183° und unter 25 mm bei 188°.

41. **Benzylmalonsäure.** $C_6H_5 . CH_2 . CH(COOH)_2$.

30 g Benzylmalonester werden in einem Rundkolben von etwa 250 ccm durch kräftiges Schütteln mit 35 ccm konzentrierter Kalilauge (spez. Gew. 1,32) (2,2 Mol.) emulgiert. Bei gelindem Erwärmen auf dem Wasserbade erfolgt plötzlich Lösung. Durch weiteres einstündiges Erhitzen auf dem Wasserbade wird die Verseifung zu Ende geführt und gleichzeitig der entstandene Alkohol größtenteils verdampft; hierbei fällt eine geringe Menge Öl aus, das durch Ausäthern entfernt wird. Dann fügt man zu der wässerigen Lösung etwas mehr als die dem angewandten Alkali äquivalente Menge verdünnter Salzsäure. Um die in Freiheit gesetzte Benzylmalonsäure der wässerigen Lösung zu entziehen, wird diese zuerst mit 50 ccm und dann noch mehrmals mit je 25 ccm Äther ausgeschüttelt.

Die ätherische Lösung wird mit geglühtem Natriumsulfat getrocknet, filtriert und der Äther vollständig verdampft, zum Schluß im Vakuum-Exsikkator. Der kaum gefärbte Rückstand erstarrt dabei völlig. Aus-

beute 21 g. Das Rohprodukt wird aus 140 ccm heißem Benzol umgelöst. Schmelzpunkt 117° (korr.). Ausbeute an reiner Substanz 19,5 g (Theorie 24 g).

Verwandlung in Hydrozimtsäure.

1 g Benzylmalonsäure wird in einem weiten Reagenzglase in einem Bade auf 180° erhitzt. Es tritt lebhafte Kohlensäureentwickelung ein, die nach etwa 10 Minuten beendet ist. Beim Abkühlen erstarrt die Masse. Sie wird aus heißem Wasser umgelöst und zeigt den Schmelzpunkt der Hydrozimtsäure, 47°. Ausbeute fast quantitativ.

42. Terephtalsäure. $C_6H_4(CO_2H)_2$.

(*Beilstein*, Liebigs Ann. 133, 41.)

10 g käufliches p-Xylol werden mit einem Gemisch von 40 g Kaliumdichromat, 30 ccm konzentrierter Schwefelsäure und 60 ccm Wasser am Rückflußkühler gekocht. Die Lösung färbt sich allmählich grün, und die Terephtalsäure scheidet sich besonders an den Wandungen des Kolbens als wenig gefärbte, lockere Masse ab. Nach 15 Stunden wird der unangegriffene Kohlenwasserstoff mit Wasserdampf abgeblasen und die erkaltete Lösung filtriert. Zur Reinigung wird die abgeschiedene rohe Terephtalsäure mit einer verdünnten, warmen Lösung von Natriumcarbonat aufgenommen und aus dem Filtrat durch Salzsäure wieder gefällt. Ausbeute 4 g. Charakteristisch für die Säure ist die äußerst geringe Löslichkeit in Wasser, Alkohol und Äther.

43. Brenztraubensäure. $CH_3.CO.CO_2H$.

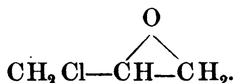
100 g Weinsäure und 240 g Kaliumpyrosulfat werden fein gepulvert, sorgfältig gemengt und aus einem Rundkolben von mindestens zwei Liter Inhalt, dessen Hals möglichst kurz abgesprengt ist, im Ölbade, dessen Temperatur nicht über 220° steigen soll, destilliert.

Während der Destillation, deren Dauer etwa vier bis fünf Stunden beträgt, entweicht eine Menge von stark riechenden Gasen (Benutzung des Abzuges), und es geht eine wässerige Lösung von Brenztraubensäure über. Die Destillation wird unterbrochen, wenn keine erheblichen Mengen von Öltropfen mehr im Kühler erscheinen. Das Destillat wird sofort der fraktionierten Destillation unterworfen, wobei man die Fraktion 130 bis 180° besonders auffängt und durch nochmalige Rektifikation reinigt. Die gereinigte Brenztraubensäure siedet von 165 bis 170°.

Ausbeute 20 bis 25 g.

Reaktion mit Phenylhydrazin. Eine essigsaure Lösung von Phenylhydrazin wird mit einer wässerigen Lösung von Brenztraubensäure versetzt, wobei sich sofort das Reaktionsprodukt in schönen, gelben Nadeln abscheidet. Dasselbe dient zur Erkennung der Brenztraubensäure.

44. Epichlorhydrin.



200 g Glycerin, welches in offenen Schalen (im Abzug) zur Entfernung des Wassers so lange erhitzt war, bis ein eingetauchtes Thermometer 170° zeigte, werden in dem gleichen Volumen Eisessig gelöst und in diese Lösung zuerst bei gewöhnlicher Temperatur ein kräftiger Strom von gasförmiger Salzsäure, welche in bekannter Weise entwickelt und getrocknet ist, bis zur Sättigung eingeleitet. Dann erwärmt man auf dem Wasserbade und setzt das Durchleiten von Salzsäure noch etwa sechs Stunden fort. Das Gemisch bleibt jetzt noch etwa zwölf Stunden stehen und wird dann der fraktionierten Destillation unterworfen. Zuerst geht eine große Menge Salzsäure fort, dann destilliert wässerige Essigsäure und schließlich ein Gemenge von Dichlorhydrin und Acetodichlorhydrin. Die Fraktion 160 bis 220° wird besonders aufgefangen und ohne weitere

Reinigung auf Epichlorhydrin verarbeitet. Aus der Fraktion von 110 bis 160° kann man durch Zusatz von Wasser noch eine kleinere Menge desselben Produktes ölförmig abscheiden. Die Ausbeute an gesamtem Rohprodukt beträgt etwa 120 Proz. des angewandten Glycerins.

Die Umwandlung desselben in Epichlorhydrin geschieht durch Behandlung mit wässerigem Alkali. Man löst zu dem Zweck 100 g Kali in der doppelten Menge Wasser, kühlt auf Zimmertemperatur ab und gießt diese Lauge unter fortwährendem Umschütteln und Kühlung mit Wasser allmählich zu dem rohen Dichlorhydrin. Das ölige Produkt verwandelt sich dabei in das leicht bewegliche Epichlorhydrin. Die Umwandlung vollzieht sich bei Zimmertemperatur glatt und ziemlich vollständig; man vermeide jedoch sorgfältig stärkere Erwärmung der alkalischen Lösung, weil alsdann auch das Epichlorhydrin weiter verseift wird. Nach beendeter Operation wird das Epichlorhydrin mit Äther wiederholt ausgezogen, die Ätherlösung mit Natriumsulfat getrocknet, filtriert, der Äther verdampft und der Rückstand fraktioniert (siehe Benzylchlorid). Die über 130° siedende Fraktion ist größtenteils unverändertes Acetodichlorhydrin und wird nochmals mit Kalilauge behandelt. Siedepunkt des Epichlorhydrins 119°. Ausbeute etwa 45 g.

Reaktion.

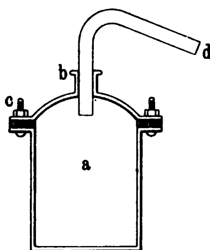
Wird beim Erwärmen mit Kalilauge gelöst, d. h. in Glycerin verwandelt.

45. Akroleïn. $CH_2:CH.COH$.

200 g Glycerin, welches nach der in Nr. 44 angegebenen Vorschrift getrocknet ist, werden mit 400 g Kaliumbisulfat, welches in linsengroße Stücke zerschlagen ist, in einem Rundkolben oder besser in einer Metallretorte von umstehender Form (Fig. 16) und mindestens vier Liter Inhalt zusammengebracht und am

besten mehrere Tage vor dem Versuch bei verschlossenem Kolben aufbewahrt. *a* ist ein Topf von Kupfer oder besser von Eisen mit überspringendem starkem Rande, auf welchen der Deckel *b* mit Hilfe der Klemmschrauben *c* und eines zwischengelegten Ringes von Asbestpappe dicht aufgesetzt ist. Das in den Tubus des Deckels eingesetzte Glasrohr *d* führt zum Kühler, welcher mit einer doppelt tubulierten Vorlage oder einem Fraktionierkolben luftdicht verbunden ist. Von der Vorlage (am besten einer Blechflasche), welche sich in einer Kältemischung befindet, führt ein Abzugsrohr nach einem gut wirkenden Kamin. Der Inhalt der Retorte wird mit Hilfe eines Gasofens langsam erhitzt. Zuerst destilliert fast nur Wasser, später bräunt sich die Masse, bläht sich auf und nun destilliert neben Wasser und schwefliger Säure eine beträchtliche Menge Akroleïn. Die Destillation dauert mehrere Stunden und wird erst unterbrochen, wenn keine erhebliche Menge von Flüssigkeit mehr übergeht.

Fig. 16.



Das Destillat besteht aus zwei Schichten, wovon die obere Akroleïn, die untere Wasser ist. Dasselbe enthält beträchtliche Quantitäten von Schwefeldioxyd. Zur Entfernung des letzteren setzt man zu dem Gemisch so lange gepulverte Bleiglätte, bis diese auch beim kräftigen Umschütteln nicht mehr in weißes Bleisulfit verwandelt wird. Sobald dies geschehen, wird die ganze Masse auf dem Wasserbade abdestilliert, wobei man wiederum für gute Kühlung der Vorlage Sorge trägt.

Alle diese Operationen werden wegen des scheußlichen Geruches des Akroleïns unter dem Abzuge ausgeführt. Das so erhaltene Präparat wird mit Chlorcalcium getrocknet und nochmals aus dem Wasserbade destilliert. Je rascher die Arbeit ausgeführt wird, um so geringer ist der Verlust durch Polymerisation. Ausbeute etwa 35 g.

Beim Aufbewahren polymerisiert sich das Präparat; im Laufe weniger Minuten vollzieht sich die Umwandlung, wenn man das Akroleïn mit etwas Alkali oder einer Lösung von Cyankali versetzt.

46. Ortho- und Para-Nitrophenol. $C_6H_4(NO_2)OH$.

50 g kristallisiertes Phenol werden langsam unter Umschütteln in 300 g Salpetersäure vom spez. Gew. 1,11 unter gleichzeitiger Kühlung durch kaltes Wasser eingetragen. Die Flüssigkeit färbt sich gleich von Anfang an dunkelbraun und scheidet schon nach kurzer Zeit eine dunkle Harzmasse ab. Man läßt unter zeitweisem Umschütteln einige Stunden in der Kälte stehen, dekantiert die Säure, so gut es geht, von dem abgeschiedenen Öl, wäscht dieses einige Mal mit Wasser und unterwirft es dann in einem Dampfstrom der Destillation. Dabei geht nur die Orthonitroverbindung als reingelbes Öl über, welches in der Vorlage in langen Nadeln erstarrt. Ausbeute 15 bis 20 g. Das Produkt bedarf keiner weiteren Reinigung. Will man das o-Nitrophenol in schön kristallisierter Form haben, so verfährt man folgendermaßen: Das durch Wasserdampfdestillation gereinigte Produkt wird sorgfältig zwischen Filtrierpapier getrocknet, dann in absolutem Äther gelöst und etwa das $1^1/_2$ fache Volumen Petroläther hinzugefügt. Beim freiwilligen Abdunsten der Flüssigkeit scheiden sich dann prächtige Kristalle ab. Schmelzpunkt 45°.

Zur Gewinnung der Paraverbindung wird der harzige Destillationsrückstand mit verdünnter Natronlauge und Tierkohle aufgekocht und filtriert. Die dunkelgefärbte alkalische Lösung wird eingedampft und dann mit sehr konzentrierter Natronlauge (1 : 1) versetzt. Dabei scheidet sich, zumal beim Abkühlen, das Natronsalz des Paranitrophenols als gelbe, kristallinische Masse ab. Diese wird von der Mutterlauge durch Aufstreichen auf Tonteller befreit, dann nochmals in wenig Wasser gelöst und in der gleichen Weise durch Natronlauge

abgeschieden. Aus dem reinen Natronsalz gewinnt man durch Säuren das Nitrophenol als kristallinisch erstarrendes Öl, welches aus heißem Wasser unter Zusatz einiger Tropfen verdünnter Salzsäure umkristallisiert wird. Schmelzpunkt 114°.

47. Pikrinsäure. $C_6H_2(NO_2)_3 . OH$.

10 g Phenol werden mit 10 g konzentrierter Schwefelsäure gemischt und das Gemenge in sehr kleinen Portionen in etwa 30 g Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,4 eingetragen. Dabei findet eine lebhafte Reaktion unter massenhafter Entwickelung von roten Dämpfen statt. Das Gemisch wird jetzt auf dem Wasserbade ein bis zwei Stunden erwärmt, solange noch eine deutliche Wirkung der Salpetersäure zu bemerken ist. Hierbei verliert die Flüssigkeit ihre anfangs dunkle Farbe, welche in Goldgelb übergeht. Zugleich scheidet sich dabei häufig ein dunkelgelbes Öl ab, welches größtenteils aus Dinitrophenol besteht. Um letzteres vollständig in Pikrinsäure überzuführen, wird das Gemisch mehrfach mit rauchender Salpetersäure (Vorsicht) so lange auf dem Wasserbade erwärmt, bis sich schließlich eine klare braune Flüssigkeit gebildet hat und eine Probe der Lösung, mit Wasser verdünnt, gelbe Kristalle abscheidet, welche in kochendem Wasser sich klar und ohne Rücklassung eines Öles lösen. Jetzt wird die ganze Masse in Wasser gegossen, nach dem Erkalten die abgeschiedenen Kristalle filtriert und aus heißem Wasser umkristallisiert.

48. Anisol. $C_5H_5 . OCH_3$.

(*Ullmann*, Liebigs Ann. 327, 114.)

In einem Rundkolben von 500 ccm Inhalt werden 30 g Phenol in 100 ccm Wasser und 40 ccm zehnfach normaler Natronlauge gelöst. Hierzu gießt man 50 ccm

käufliches Dimethylsulfat[1]) und schüttelt andauernd. Der Eintritt der Reaktion ist äußerlich dadurch zu erkennen, daß die Flüssigkeit sich alsbald milchig trübt und an Stelle des schweren, auf dem Boden befindlichen Dimethylsulfates sic heine leichtere, auf der wässerigen Lösung schwimmende Ölschicht bildet. Dabei erwärmt sich die Masse ziemlich stark, und es ist durch Kühlen Sorge zu tragen, daß die Temperatur (durch ein eingestelltes Thermometer zu kontrollieren!) sich bei 40 bis 50° hält. Die Reaktion ist beendet, sobald keine weitere Erwärmung mehr stattfindet und die Temperatur ohne äußere Kühlung unter 40° zu sinken beginnt. Alsdann wird, um das überschüssige Dimethylsulfat zu zerstören, unter häufigem Umschütteln kurze Zeit zum Sieden erwärmt. Nach dem Abkühlen setzt man Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion zu, nimmt mit Äther auf, schüttelt im Scheidetrichter kräftig durch und trennt die wässerige Lösung von der ätherischen. Letztere wird mit ausgeglühtem Kaliumcarbonat — am besten gleich durch Schütteln im Scheidetrichter — getrocknet, filtriert und auf dem Wasserbade bis zum völligen Verdunsten des Äthers erwärmt. Der Rückstand wird durch Fraktionieren gereinigt, der Siedepunkt des Anisols liegt bei 155°. Die Ausbeute beträgt 90 Proz. der Theorie.

49. Chinon und Hydrochinon. $C_6H_4O_2$ und $C_6H_6O_2$.

(*Nietzki*, Ber. d. d. chem. Ges. 19, 1467 und *Schniter*, Ber. d. d. chem. Ges. 20, 2283.)

29 g Anilin werden in 600 ccm Wasser und 160 g Schwefelsäure gelöst, die Lösung auf 10 bis 12° abgekühlt und dann während einer Stunde bei genau derselben Temperatur 20 g fein gepulvertes Kaliumbichromat in Portionen von je 1 g unter stetem Um-

[1]) Das Dimethylsulfat ist zwar geruchlos, aber giftig; man hüte sich daher vor dem Einatmen der Dämpfe. Bis zur erfolgten Zerstörung des Dimethylsulfates ist daher im Abzug zu arbeiten.

schütteln eingetragen. Man läßt über Nacht stehen und trägt dann erst weiter etwa 40 g Kaliumbichromat in derselben Art und bei derselben Temperatur wie zuvor, in die Lösung ein, bis die blauschwarze Farbe in Braun umgeschlagen ist. Die Lösung wird hierauf sofort mehrmals mit ziemlich viel Äther ausgeschüttelt. Wenn die ätherische Schicht sich schwer von der wässerigen Lösung trennt, so fügt man jedesmal nach dem Umschütteln zu dem Äther einige Cubikcentimeter Alkohol, wodurch die im Äther suspendierten festen Partikelchen rascher zum Absitzen gelangen. Beim Verdampfen des Äthers bleibt das Chinon als gelbbraun gefärbte Kristallmasse zurück. Die Menge des Rohproduktes beträgt etwa 20 g. Die Reinigung des Chinons gelingt am besten durch Destillation mit Wasserdampf, wobei man in folgender Weise verfährt. Das Chinon wird trocken in einen Destillationskolben eingeführt und dann ein kräftiger Wasserdampfstrom darüber geleitet. Dieser nimmt das Chinon sehr rasch mit, und das letztere scheidet sich im Kühler und in der Vorlage in hellgelben Kristallen wieder aus. Bei dieser Art der Destillation wird nur wenig Chinon verloren. 20 g Rohprodukt liefern etwa 17 g destilliertes, chemisch reines Präparat.

Zur Umwandlung in das Hydrochinon wird das reine, sehr fein gepulverte Chinon in Wasser suspendiert und Schwefeldioxyd bis zur völligen Lösung und Entfärbung eingeleitet[1]). Die Flüssigkeit wird jetzt wiederholt ausgeäthert, beim Verdampfen des Äthers bleibt das Hydrochinon als farblose Kristallmasse zurück.

Wohl zu beachten ist bei der Reduktion des Chinons die Bildung des schwarzgrünen Chinhydrons.

---

[1]) Wenn kein flüssiges Schwefeldioxyd zur Verfügung steht, benutzt man zur Bereitung desselben die käufliche Lösung von Natriumbisulfit. Läßt man zu dieser aus einem Tropftrichter konzentrierte Schwefelsäure fließen, so entsteht ein regelmäßiger, leicht regulierbarer Gasstrom.

50. Salicylaldehyd. $C_6H_4(COH)OH$.

(*Tiemann* und *Reimer*, Ber. d. d. chem. Ges. 9, 824.)

50 g Phenol werden mit einer Lösung von 100 g Ätznatron in 160 g Wasser gemischt, diese Lösung in einem Kolben, der mit Rückflußkühler verbunden ist, auf 50 bis 60° erwärmt und dann allmählich durch das Kühlrohr 75 g Chloroform in kleinen Portionen zugegossen.

Unter lebhafter Reaktion färbt sich die anfangs schwach gelbe Flüssigkeit vorübergehend violett und zuletzt tiefrot. Nachdem alles Chloroform eingetragen ist, erwärmt man eine halbe Stunde am Rückflußkühler und destilliert dann das überschüssige Chloroform ab.

Die wässerige Lösung wird jetzt mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit Wasserdampf so lange destilliert, als noch eine erhebliche Menge von Öltropfen übergeht. Das Gesamtdestillat, welches Phenol und Salicylaldehyd enthält, wird mit Äther extrahiert und die etwas eingedampfte ätherische Lösung mit einer konzentrierten Lösung von Natriumbisulfit längere Zeit kräftig durchgeschüttelt.

Hierbei scheidet sich die Verbindung von Salicylaldehyd und Bisulfit in feinen, glänzenden Kristallblättern ab, welche häufig die ganze Flüssigkeit breiartig erfüllen. Das Phenol bleibt bei der Operation in dem Äther gelöst. Wenn eine Probe der ätherischen Flüssigkeit, mit wenig Natriumbisulfit geschüttelt, keine Kristalle mehr abscheidet, wird die ganze Masse filtriert, abgepreßt und zur vollständigen Entfernung der phenolhaltigen Ätherlösung mit Alkohol gewaschen. Die reinen Kristalle werden dann mit verdünnter Schwefelsäure in der Wärme zersetzt, der Salicylaldehyd mit Äther aufgenommen, nach dem Verdampfen des letzteren mit Chlorcalcium getrocknet und destilliert. Siedepunkt 196°.

Die Ausbeute beträgt etwa 17 Proz. des angewandten Phenols.

51. β-Naphtalinsulfosäure. $C_{10}H_7 . SO_3H$.

In 120 g 96 proz. Schwefelsäure, welche auf 90 bis 100° vorgewärmt ist, trägt man nach und nach unter gutem Umrühren 100 g feingepulvertes Naphtalin ein. Wenn alles eingetragen ist (etwa eine Viertelstunde), erhitzt man langsam auf 160° und hält 12 Stunden auf dieser Temperatur. Gutes Naphtalin ist nach dieser Zeit bis auf einige Prozent sulfuriert, und die Schmelze löst sich bis auf eine schwache Trübung vollständig in Wasser.

Man gießt nun die Lösung in 1½ Liter Wasser, neutralisiert kochend mit Kalkmilch, koliert heiß, preßt den entstandenen Gips gut ab, kocht ihn nochmals mit 1 Liter Wasser auf, koliert, preßt abermals und dampft die Laugen ein, bis eine Probe beim Erkalten einen dicken Brei liefert.

Man läßt die eingedampfte Lauge 24 Stunden kristallisieren und preßt das ausgeschiedene Kalksalz tüchtig aus, wodurch man in der Mutterlauge die leichter löslichen Salze der α-Monosulfosäure und der Disulfosäuren entfernt.

Das Kalksalz wird zur Überführung in das Natronsalz in viel heißem Wasser gelöst und kochend mit so viel Sodalösung versetzt, bis eine abfiltrierte Probe mit Soda keinen Niederschlag mehr gibt.

Die abgenutschte Lösung des Natronsalzes wird eingedampft, bis sich in der Hitze Kristalle ausscheiden. Man läßt wieder kristallisieren, preßt ab und trocknet das feuchte Salz auf dem Wasserbade.

Verarbeitet man die Mutterlauge des Natronsalzes nochmals durch Eindampfen auf Salz, so erhält man bei guter Arbeit leicht aus 100 g Naphtalin 130 bis 150 g β-naphtalinsulfosaures Natron, welches frei von α-Sulfosäure und Disulfosäure ist.

52. β-Naphtol. $C_{10}H_7.OH$.

300 g möglichst hochprozentiges Ätznatron werden mit 30 g Wasser in einem Kupfertiegel, der von einer kräftigen Flamme geheizt wird, geschmolzen und unter Umrühren mit einem Kupferspatel auf 280° gebracht. (Vorsicht — Schutz der Augen und Hände. Die Temperatur wird durch ein mit Kupferhülse versehenes Thermometer gemessen). Dann trägt man unter fortwährendem Rühren, so rasch es geht, 100 g sehr fein gepulvertes und getrocknetes β-naphtalinsulfosaures Natron ein. Das Eintragen reguliert sich nach der Temperatur, welche dabei nie erheblich unter 260° sinken soll. Ist alles eingetragen, steigert man unter fortwährendem Rühren die Temperatur rasch bis auf 320°.

Der Verlauf der Schmelzung ist folgender:

Das bei der Temperatur von 280° ganz dünnflüssige Ätznatron wird durch das Eintragen des β-naphtalinsulfosauren Natrons etwas dicker; die Schmelze läßt sich jedoch, wenn die Temperatur nicht unter 260° sinkt, immer sehr leicht rühren. Ist alles Salz eingetragen und nähert sich die Temperatur an 300°, so beginnt die Schmelze durch Wasserdampf ihr Volumen zu vergrößern und verwandelt sich in eine hellgelbe, schleimige Masse. Diese charakteristische Erscheinung bezeichnet die beginnende Umsetzung, welche bei 310 bis 320° unter energischer Wasserdampfentwickelung, Schäumen und Blasenwerfen sich in wenigen Minuten vollendet.

Man erkennt das Ende des Prozesses daran, daß die erwähnte gelbe, schleimige Masse dunkler und ganz dünnflüssig wird, und wenn man zu rühren aufhört, sich in zwei Schichten trennt; die obere ist gelbbraun, klar durchsichtig und besteht zum großen Teil aus Naphtolnatrium mit wenig Ätznatron und Sulfit.

Hat sich die Schmelze geschichtet, so entfernt man die Flamme und schöpft das Naphtolnatrium ab, oder

trennt es nach dem Erkalten mechanisch von dem darunter sitzenden Ätznatron. Das Naphtolnatrium wird in heißem Wasser gelöst und heiß durch etwa 15proz. Salzsäure zersetzt. Nach dem Erkalten wird das Naphtol abgesaugt und mit Wasser gewaschen.

Dasselbe wird am besten aus viel heißem Wasser umkristallisiert.

Aus 100 g gutem β-naphtalinsulfosaurem Natrium erhält man leicht 55 g β-Naphtol.

53. Reduktion von Naphtol zu Naphtalin.

(Zinkstaubdestillation.)

(*Baeyer*, Liebigs Ann. **140**, 295.)

In der Ausführung gleicht die Operation einer volumetrischen Stickstoffbestimmung. Um eine dem groben Kupferoxyd entsprechende Zinkstaubmasse zu erhalten, werden kleine Bimssteinstückchen befeuchtet, mit Zinkstaub durchgeschüttelt, bis die ganze Oberfläche davon bedeckt ist, und dann vier Stunden bei 150° getrocknet. Das Verbrennungsrohr, welches an einer Seite ausgezogen ist, um einen Wasserstoffstrom durchleiten zu können, wird folgendermaßen beschickt: erst eine 10 cm lange Schicht von Bimssteinzink, dann ein sorgfältig bereitetes Gemisch von 3 g β-Naphtol mit 30 g Zinkstaub und schließlich wieder so viel Bimssteinzink, daß das Rohr zu zwei Dritteln gefüllt ist. Jetzt stellt man durch leichtes Aufklopfen des Rohres einen großen Kanal her, bringt es in einen Verbrennungsofen, der etwas geneigt ist, so daß der offene Teil des Rohres nach unten steht und, soweit er leer ist, aus dem Ofen herausragt, leitet dann einen Strom von trockenem Wasserstoff durch, bis die Luft verdrängt ist, und erhitzt bei verlangsamtem Gasstrom zuerst das Bimssteinzink bis zum schwachen Glühen, und schließlich das Gemisch von Naphtol und Zinkstaub. Das hierbei gebildete Naphtalin destilliert und sublimiert in den

leeren, aus dem Ofen herausragenden Teil des Rohres. Sollte es hier eine Verstopfung verursachen, so erwärmt man die Stelle durch Zurückziehen des Rohres in den Ofen kurze Zeit, bis die Masse geschmolzen ist. Nur sehr kleine Mengen von Naphtalin werden durch den Wasserstoffstrom weggeführt; will man diese noch gewinnen, oder handelt es sich wie in anderen Fällen um leicht flüchtige Destillationsprodukte, so ist es nötig, das Rohr mit einem Vorstoß zu versehen und die Dämpfe in eine Kühlvorrichtung zu führen. Nach Beendigung der Destillation, die im ganzen etwa drei Viertelstunden in Anspruch nimmt, wird der das Naphtalin enthaltende Teil des Rohres abgesprengt, der Kohlenwasserstoff mit einem Spatel herausgenommen und aus wenig heißem Alkohol unter Zugabe von Tierkohle umkristallisiert. Ist das Produkt noch gefärbt, wird es durch Sublimation vollständig gereinigt. Schmelzpunkt 79°. Ausbeute ungefähr 1 g.

54. Kaliumcyanat und Harnstoff.


$KOCN$ und $NH_2.CO.NH_2$.

(*Erdmann,* Ber. d. d. chem. Ges. **26**, 2442.)

Käufliches, gröblich zerkleinertes Blutlaugensalz wird in geräumigen Schalen von Eisen in dünner Schicht ausgebreitet und bei mäßiger Erwärmung so lange erhitzt, bis die Kristalle durch und durch verwittert sind. Dann wird das Salz noch warm zu feinem Pulver zerrieben, wieder auf derselben Schale ausgebreitet und noch einige Stunden bei gleichmäßiger Temperatur getrocknet.

200 g von dem so erhaltenen wasserfreien Ferrocyankalium — es ist unerläßlich, sich durch Erhitzen einer Probe im Reagierrohr davon zu überzeugen, daß das Präparat keine Spur von Wasser mehr enthält — werden mit 150 g geschmolzenem Kaliumdichromat in warmem Zustande innig verrieben und dann in Portionen von 5 bis 6 g in dieselbe eiserne Schale, welche nun-

mehr durch einen starken Dreibrenner erhitzt wird, eingetragen. Man wartet das lebhafte Verglimmen der Mischung ab und schiebt die schwarz gewordene Masse jedesmal sofort an den Rand der Schale. Hierbei darf sich kein Ammoniak entwickeln. Das schwarze Reaktionsprodukt wird noch warm zerrieben und in einem geräumigen Bade mit siedendem Wasser zwei Minuten lang unter tüchtigem Umschütteln mit einem vorgewärmten Gemisch von 900 ccm 80 proz. Alkohol und 100 ccm Methylalkohol gekocht. Man dekantiert die klare Lösung durch ein Faltenfilter in einen durch Kältemischung gekühlten Erlenmeyer-Kolben. Indem man die von dem auskristallisierenden Cyanat abgegossene Mutterlauge immer sofort wieder auf die schwarze Masse zurückgibt und jedesmal wieder zwei Minuten aufkocht, erschöpft man diese bei der fünften oder sechsten Extraktion. Die verschiedenen Portionen Cyanat werden auf demselben Filter abgesaugt, mit Äther gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Ausbeute 80 bis 90 g.

Die abfiltrierte Mutterlauge wird sofort auf Harnstoff verarbeitet, indem man ihr eine Lösung von 70 g Ammoniumsulfat in 100 ccm heißem Wasser unter Umschütteln zufügt. Nach dem Filtrieren vom abgeschiedenen Kaliumsulfat destilliert man den Spiritus ab, verdampft zur Trockne und extrahiert den Rückstand mit 96 proz. Alkohol, wobei der Harnstoff in Lösung geht. Durch einmaliges Umkristallisieren aus siedendem Amylalkohol (Abzug!) gewinnt man das Carbamid ganz rein.

Reaktionen des Harnstoffs.

1. Fällung mit Salpetersäure.
2. Fällung mit Mercurinitrat.
3. Zersetzung durch kochendes Alkali, wobei Ammoniak frei wird.
4. Zersetzung durch salpetrige Säure. Schon in der Kälte entwickelt sich Stickstoff und Kohlensäure.

55. Alloxan und Alloxantin.

15 g fein gepulverte Harnsäure[1]) werden mit 30 g rauchender Salzsäure (spez. Gew. 1,19) und 40 g Wasser in einem Kolben übergossen und in die auf etwa 30° erwärmte Lösung 4 g gepulvertes Kaliumchlorat allmählich eingetragen. Die Operation soll etwa $^3/_4$ Stunden dauern. Die Harnsäure geht dabei bis auf kleine Verunreinigungen vollständig in Lösung. Sobald dies geschehen, wird die eventuell filtrierte Flüssigkeit noch mit etwa 30 g Wasser verdünnt und dann bei Zimmertemperatur ein ziemlich starker Schwefelwasserstoffstrom bis zur Sättigung eingeleitet. Dabei scheidet sich zuerst amorpher Schwefel und später neben demselben kristallisiertes Alloxantin ab. Die Abscheidung des letzteren befördert man schließlich durch gute Abkühlung und filtriert dann den gesamten Niederschlag, der mit kaltem Wasser gewaschen wird. Die Masse wird mit heißem Wasser ausgekocht und der ungelöste Schwefel abfiltriert; aus dem Filtrat scheidet sich in der Kälte das Alloxantin in rein weißen, schön ausgebildeten Prismen ab. Ausbeute 10 bis 12 g.

Reaktionen des Alloxantins.

1. Färbung mit Barytwasser.
2. Reduktion einer ammoniakalischen Silberlösung.

Zur Umwandlung in Alloxan übergießt man das fein gepulverte Alloxantin mit etwa $1^1/_2$ Teilen Wasser, erwärmt auf dem Wasserbade und gibt dann tropfenweise conc. Salpetersäure zu, bis alles Alloxantin in Lösung gegangen ist. Man bringt jetzt die Lösung in den Exsikkator über Schwefelsäure. Nach einiger Zeit scheidet sich das Alloxan in prachtvoll ausgebildeten,

---

[1]) Harnsäure wird gewonnen, indem man 25 g Schlangenexkremente mit sehr verdünnter Natronlauge (50 g 40 proz. auf 500 g Wasser) im Rundkolben bis zur annähernden Auflösung kocht, dann heiß filtriert, und zum Filtrat Salzsäure hinzufügt.

wasserhellen Kristallen ab, welche auf Fließpapier oder Tontellern von der anhaftenden Mutterlauge befreit werden.

Reaktionen des Alloxans.

1. Murexidbildung. Eine kleine Menge Alloxan wird auf dem Platinblech in einigen Tropfen Wasser gelöst und vorsichtig abgedampft; dabei bleibt ein roter Fleck, welcher, mit Ammoniak übergossen, sich purpurrot färbt.

2. Bildung von Alloxansäure. Eine wässerige Lösung von Alloxan, mit überschüssigem Barytwasser versetzt, gibt einen weißen Niederschlag von alloxansaurem Baryt.

56. Chinolin. C_9H_7N.

(*Skraup*, Monatshefte 2, 141.)

24 g Nitrobenzol, 38 g Anilin, 120 g Glycerin und 100 g konzentrierte Schwefelsäure werden in einem Kolben von $1^1/_2$ Liter vorsichtig vermischt und am Rückflußkühler erhitzt, bis eben Reaktion eintritt. Diese verläuft, wenn man die Flamme entfernt, nicht zu stürmisch. Wenn sie beendet ist, erhält man die Flüssigkeit noch zwei Stunden im Sieden, verdünnt darauf mit Wasser und destilliert das Nitrobenzol im Dampfstrom ab. Die mit Natronlauge übersättigte Lösung wird hierauf wieder mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat enthält Chinolin und Anilin. Um das letztere zu entfernen, versetzt man mit Salzsäure im Überschuß, fügt dann Natriumnitrit zu, bis der Geruch nach salpetriger Säure auch beim Umschütteln bleibt und erhitzt zum Sieden, bis alles Diazobenzol zerstört bzw. die Gasentwickelung beendet ist. Jetzt wird die Flüssigkeit abermals mit Natronlauge übersättigt, mit Wasserdampf destilliert, das Destillat mit Äther extrahiert, der letztere verdampft und das zurückbleibende

Chinolin mit Ätzkali getrocknet und destilliert. Ausbeute etwa 40 g.

Siedepunkt 237°.

Einige Tropfen der Base werden in Salzsäure gelöst und mit Platinchlorid versetzt. Dabei fällt das Chloroplatinat als orangegelber Niederschlag aus, der aus heißer, verdünnter Salzsäure in roten Nadeln kristallisiert.

57. Hydrocollidin- und Collidindicarbonsäureester.

(*Hantzsch*, Liebigs Ann. **215**, 8.)

13 g frisch dargestelltes Aldehydammoniak werden in einem Becherglase mit 50 g Acetessigester übergossen und das Gemisch über freiem Feuer erwärmt. Das Aldehydammoniak löst sich und sehr bald wird die Flüssigkeit durch Abscheidung von Wasser getrübt. Man erwärmt weiter bis zum gelinden Sieden, entfernt dann die Flamme, wenn die Reaktion lebhaft wird und erhitzt von neuem, wenn das Sieden nachläßt. Nach fünf Minuten ist die Reaktion beendet und die durch zahlreiche Wassertropfen getrübte Flüssigkeit dicklich geworden. Man gibt dann zu der noch heißen Flüssigkeit unter Umrühren etwa das gleiche Volumen verdünnter Salzsäure. Nach kurzer Zeit erstarrt das Öl zu einer weißen, kristallinischen Masse. Diese wird filtriert, mit verdünnter Salzsäure, dann mit Wasser gewaschen, abgepreßt und aus möglichst wenig heißem Alkohol umkristallisiert. Die erste Kristallisation beträgt etwa 27 g und ist nahezu chemisch rein. Aus der Mutterlauge gewinnt man durch Konzentration noch etwa 7 g eines weniger reinen Präparates.

Zur Verwandlung in den Collidindicarbonsäureester übergießt man die sorgfältig pulverisierte Hydroverbindung mit der annähernd gleichen Gewichtsmenge Alkohol und leitet in das durch Wasser gekühlte Gemisch gasförmige salpetrige Säure (aus Arsentrioxyd

und Salpetersäure dargestellt), bis eine klare Lösung entstanden ist und eine Probe der Flüssigkeit in verdünnter Salzsäure sich völlig auflöst. Dann wird der Alkohol verdampft, das rückständige Öl mit überschüssiger, verdünnter Sodalösung durchgeschüttelt und schließlich mit Äther aufgenommen. Das beim Verdampfen des Äthers hinterbleibende Öl wird mit Kaliumcarbonat getrocknet und destilliert. Der Collidindicarbonsäureester geht innerhalb weniger Grade bei 305° über. Die Ausbeute an reinem, destilliertem Ester beträgt ungefähr 80 Proz. der Hydroverbindung.

Über die weitere Verwandlung des Esters in Collidindicarbonsäure siehe Ann. **215**, 26.

58. α-Methylindol (Methylketol). C_9H_9N.

(Liebigs Ann. **236**, 126.)

30 g Phenylhydrazin werden mit etwas mehr als der berechneten Menge käuflichem Aceton (Siedepunkt 56 bis 58°) versetzt. In der Regel genügen 18 g Aceton. Die Masse erwärmt sich stark und scheidet nach kurzer Zeit eine reichliche Menge Wasser aus. Man erwärmt zur Vervollständigung der Reaktion etwa 1/2 Stunde auf dem Wasserbade und prüft dann einen Tropfen der Flüssigkeit mit *Fehling*scher Lösung. Wird die letztere noch stark reduziert, so ist unverändertes Phenylhydrazin vorhanden und deshalb eine weitere Menge von Aceton zuzufügen, bis die Reduktionskraft sehr gering geworden ist.

Das durch Wassertropfen getrübte Öl wird zunächst in einem geräumigen Kupfertiegel etwa 1/2 Stunde auf dem Wasserbade erhitzt, um den Überschuß von Aceton zu entfernen; dann der Rückstand mit 200 g käuflichem, trockenem Chlorzink gemischt und abermals unter öfterem Umrühren auf dem Wasserbade erhitzt, um eine recht gleichmäßige Mischung zu erzielen.

Bringt man jetzt den Tiegel in ein auf 180° erhitztes Ölbad, so beginnt nach einigen Minuten die

Masse sich dunkel zu färben. Das Gefäß wird jetzt aus dem Bade entfernt. Die Reaktion vollzieht sich beim Umrühren in kurzer Zeit und kann leicht an der Färbung und Dampfentwickelung verfolgt werden. Die dunkle Schmelze wird mit der drei- bis vierfachen Menge Wasser und wenig Salzsäure zur Lösung des Chlorzinks auf dem Wasserbade behandelt und die Gesamtflüssigkeit direkt mit Wasserdampf destilliert. Dabei geht das Methylketol langsam, aber vollständig als schwach gelb gefärbtes Öl über, welches bald erstarrt. Es wird filtriert, nochmals geschmolzen, nach dem Erstarren von dem anhängenden Wasser durch Betupfen mit Filtrierpapier möglichst befreit und schließlich destilliert. Ausbeute 20 g.

Das Präparat ist in gut schließenden Gefäßen, am besten in zugeschmolzenen Röhren aufzubewahren.

Fichtenspahnreaktion.

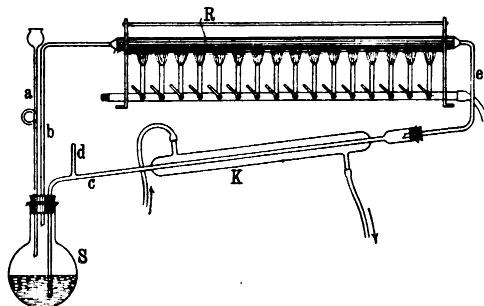
Eine kleine Probe Methylketol wird mit Wasser im Reagenzglase gekocht und in die Dämpfe ein mit starker Salzsäure angefeuchteter Fichtenspahn eingeführt. Er färbt sich dabei lebhaft rot.

59. Diphenyl. $C_6H_5 . C_6H_5$.

Es wird dargestellt durch Glühen von Benzoldämpfen. Der Siedekolben *S* von etwa $1^1/_2$ Liter Inhalt (Fig. 17) enthält 500 g Benzol, welches vermittelst eines Wasserbades zum Sieden erhitzt werden kann. Der Kolben trägt einen dreifach durchbohrten Kork. Durch die eine Bohrung geht das Sicherheitsrohr *a*, durch die zweite Bohrung die Röhre *b*; diese führt zum eisernen Rohr *R* (man benutzt dabei ein schmiedeeisernes Rohr, wie sie zu Gasleitungen verwendet werden, von etwa 1 m Länge, und etwa 20 mm lichter Weite), welches mit Bimssteinstücken gefüllt ist, und in einem gut

wirkenden Verbrennungsofen zur hellen Rotglut erhitzt wird. Aus dem Siedekolben gelangen die Benzoldämpfe in das glühende Rohr und werden dort zum Teil in Diphenyl, Wasserstoff und andere Produkte verwandelt. Das unveränderte Benzol gelangt nebst dem flüchtigen Diphenyl durch das Rohr *e* in den Kühler *K* und fließt dann durch Rohr *c*, dessen Mündung unter die Benzollösung taucht, in den Kolben zurück. Das Rohr *d* gestattet dem Wasserstoff den Austritt aus dem Apparate. Die Operation wird 6 bis 10 Stunden fortgesetzt, wobei der Apparat kontinuierlich funktioniert. Der Kolbeninhalt besteht dann aus einer ziemlich konzentrierten

Fig. 17.



Lösung von Diphenyl in Benzol. Das letztere wird aus dem Wasserbade abdestilliert und der Rückstand fraktioniert. Die über 150⁰ siedende Fraktion erstarrt in der Vorlage und besteht aus fast reinem Diphenyl. Durch Umkristallisieren aus Alkohol wird dasselbe gereinigt. Die Ausbeute ist wesentlich durch die Temperatur bedingt. Bei schwachem Gasdruck genügt der gewöhnliche Verbrennungsofen nicht. Man wendet dann besser den Ofen von *Fletcher* oder einen Kohlenofen an. Bei gut verlaufender Operation Ausbeute über 100 g.

60. Benzoylaceton. $C_6H_5.CO.CH_2.CO.CH_3$.

(*Claisen*, Ber. d. d. chem. Ges. **20**, 2179.)

4 g Natrium werden in einer Kochflasche mit kurzem, aber weitem Halse in 60 g möglichst absolutem Alkohol gelöst. Diese Lösung wird sofort im Ölbade zur Verjagung des Alkohols erhitzt, wobei man schließlich die Temperatur des Bades auf 200° steigert. Durch die Kochflasche leitet man gleichzeitig einen langsamen Strom von scharf getrocknetem Wasserstoff. So erhält man das für den Versuch notwendige Natriumäthylat als völlig weißen trockenen Kuchen. Derselbe läßt sich in der Regel durch vorsichtiges Schütteln vom Glasgefäß loslösen und mit Hilfe eines Glasstabes soweit zerkleinern, daß man ihn aus dem Gefäß entfernen kann. Gelingt das nicht, so wird der Kolben zerschlagen. Das Natriumäthylat wird in einer Reibschale rasch gepulvert, sofort in den Kolben zurückgeführt und mit 35 g trockenem Essigester unter Abkühlung durch kaltes Wasser vermischt. Nach etwa 15 Minuten fügt man 20 g Acetophenon hinzu, worauf sehr bald die Kristallisation des Natriumbenzoylacetons beginnt. Dann fügt man Äther zu, läßt zur völligen Abscheidung der Natriumverbindung einige Stunden stehen, filtriert und wäscht mit Äther, bis dieser farblos abläuft. Die Natriumverbindung wird bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet, in kaltem Wasser gelöst und durch Essigsäure das Benzoylaceton ausgefällt. Das Rohprodukt ist eine fast farblose, kristallinische Masse, welche nahezu rein ist. Ausbeute etwa 19 g.

Reaktionen des Benzoylacetons.

1. Seine Lösung in verdünntem Alkohol gibt mit Eisenchlorid eine intensive bordeauxrote Farbe, mit Kupferacetat einen grünen, kristallinischen Niederschlag des Kupfersalzes.

2. Das Benzoylaceton löst sich leicht in kalter Natronlauge, zersetzt sich aber beim Erwärmen unter Bildung von Acetophenon, welches sich in Öltropfen abscheidet, wenn die Lösung nicht zu verdünnt war.

61. Benzophenon. $C_6H_5 . CO . C_6H_5$.

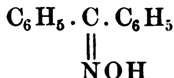
100 g Benzoësäure werden mit etwas mehr als der berechneten Menge gelöschtem Kalk und der zehnfachen Menge Wasser zum Sieden erhitzt, bis die Säure vollständig gelöst ist und die Flüssigkeit alkalisch reagiert. Dann wird heiß von dem überschüssigen Kalkhydrat filtriert. Aus dem Filtrat scheidet sich der benzoësaure Kalk beim Erkalten zum großen Teil in weißen Nadeln ab. Den Rest gewinnt man durch Eindampfen der Mutterlauge. Das Salz wird scharf abgesaugt, auf der Presse abgepreßt und in Metallschalen über freiem Feuer vollständig getrocknet.

Die Masse wird jetzt in eine Metallretorte (von Eisen oder Kupfer; siehe bei Akroleïn), welche mit einem langen Kühlrohr in Verbindung steht, eingebracht und zwar so, daß die Retorte nicht mehr als höchstens zwei Drittel gefüllt ist. Dann erhitzt man über einem starken Gasbrenner, so daß eine möglichst rasche trockene Destillation der Salzmasse stattfindet. Anfangs geht ein hellbraun gefärbtes Gemisch von Benzol, Benzophenon und empyreumatischen Produkten über. Die Destillation wird unterbrochen, wenn das Destillat dunkelbraun und zähflüssig wird. Das Destillat wird mit Chlorcalcium getrocknet und dann fraktioniert. Die Fraktion 250 bis 310° enthält das Benzophenon. Das Präparat erstarrt zuweilen nach kurzer Zeit, häufiger aber bleibt es tagelang sirupartig. Die Kristallisation beginnt aber sofort, wenn man eine kleine Menge festen Benzophenons hinzufügt. Die Kristalle werden von der öligen Mutterlauge durch Abpressen zwischen Fließpapier oder durch

Aufstreichen auf Ton befreit und aus Ligroin umkristallisiert. Ausbeute 15 bis 20 g.

Siedepunkt des Benzophenons 305°.

62. Benzophenonoxim.



$$C_6H_5 . C . C_6H_5$$
$$\|$$
$$NOH$$

10 g reines Benzophenon und 12 g Hydroxylaminchlorhydrat werden in einer Mischung von 130 ccm Alkohol und 80 ccm Wasser gelöst und nach Zusatz einer Lösung von 20 g Natriumhydroxyd in 30 ccm Wasser eine Stunde am Rückflußkühler gekocht.

Das Reaktionsgemisch wird dann mit viel Wasser versetzt und mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, wobei sofort das Benzophenonoxim in fein kristallinischer Form ausfällt.

Nach mehrstündigem Stehen wird das Produkt abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet.

Die Ausbeute ist nahezu quantitativ und das Produkt ohne weitere Behandlung rein. Schmelzpunkt 141°.

Beckmannsche Umlagerung.

Überführung von Benzophenonoxim in Benzanilid.

3 g Benzophenonoxim werden in 40 ccm absolutem, über Natrium getrocknetem Äther gelöst und in diese Lösung 4 g sehr fein gepulvertes Phosphorpentachlorid in kleinen Portionen eingetragen.

Hierauf wird der Äther abdestilliert und der ölige — aus Phosphoroxychlorid und Benzanilidchlorid bestehende — Rückstand in einer Reibschale mit zerstoßenem Eis zerrieben. Dabei verwandelt sich das Öl in ein festes, körniges Produkt, welches fein zerrieben, abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet wird. Die Umlagerung verläuft quantitativ. Das gebildete Benzanilid ($C_6H_5 . CO . NH . C_6H_5$) wird aus siedendem Alkohol umkristallisiert und ist dann völlig rein. Schmelzpunkt 162°.

63. Phenanthrenchinon. $C_{14}H_8O_2$.

(*Gräbe*, Liebigs Ann. **167**, 139.)

30 g Phenanthren (möglichst rein) werden in 120 g Eisessig heiß gelöst und eine Lösung von 70 g Chromsäure in etwa 200 g starker Essigsäure (man löst erst in sehr wenig Wasser und gießt diese Lösung in Eisessig) allmählich eingetragen. Das Gemisch erwärmt sich von selbst, und man kann die Operation leicht so ausführen, daß die Temperatur ungefähr auf dem Siedepunkte der Essigsäure erhalten bleibt. Zum Schlusse destilliert man den Eisessig zum größeren Teile ab und versetzt den Rückstand mit Wasser. Die ausgeschiedene rötlichgelbe Kristallmasse, welche das Chinon neben etwas unverändertem Kohlenwasserstoff enthält, wird filtriert und mit etwas heißem Wasser gewaschen. Zur Reinigung des Chinons behandelt man das Rohprodukt in der Wärme mit einer verdünnten Lösung von Natriumbisulfit und fällt aus dem Filtrat das Chinon durch Ansäuern mit Schwefelsäure. Dieses Produkt wird schließlich aus viel siedendem Alkohol umkristallisiert.

64. Triphenylmethan. $CH(C_6H_5)_3$.

(*Friedel* und *Crafts*, Bull. soc. chim. **37**, 6.)

In ein Gemisch von 500 g möglichst reinem und trockenem Benzol und 100 g Chloroform trägt man bei gelinder Wärme 150 g sublimiertes, zerriebenes Aluminiumchlorid[1]) in vier bis fünf Portionen ein und erwärmt dann etwa zwei Stunden bis zum Sieden des Benzols am Rückflußkühler. Nun gießt man die Masse unter Umschütteln sehr vorsichtig (!) in das gleiche Volumen Eiswasser und fügt Salzsäure bis zur Lösung

---

[1]) Das Öffnen der mit Aluminiumchlorid gefüllten Flaschen ist wegen des häufig darin herrschenden Druckes mit Vorsicht auszuführen.

der Aluminiumverbindungen zu. Die abgehobene Benzollösung wird zur Entfernung von suspendiertem Wasser durch ein trockenes Faltenfilter gegossen und zunächst auf dem Wasserbade abdestilliert. Alle diese Operationen sind wegen der leichten Entzündlichkeit der Benzoldämpfe mit großer Vorsicht auszuführen. Der Rückstand wird aus einem mit Asbestpapier beschlagenen Fraktionierkolben destilliert, wobei man das über 150° Übergehende besonders auffängt.

Bei dieser Operation findet gegen 200° eine lebhafte Entwickelung von Salzsäure statt, welche von der Zersetzung komplizierter Chloride herrührt. Über dieser Temperatur destilliert ein Gemenge von Diphenylmethan und Triphenylmethan. Die Destillation wird ohne Thermometer fortgesetzt, bis der Rückstand sichtbare Zersetzung erfährt. Das rohe Destillat wird von neuem fraktioniert. Über 300° destilliert das Triphenylmethan, welches in der Vorlage erstarrt. Zur Reinigung wird es in heißem Benzol gelöst. Beim Erkalten scheiden sich schön ausgebildete Kristalle ab, welche eine Verbindung von Benzol mit Triphenylmethan sind und die, wenn nötig, nochmals in der gleichen Weise aus Benzol umkristallisiert werden. Diese Kristalle verlieren beim Erwärmen auf dem Wasserbade sehr leicht ihr Benzol und durch Umkristallisieren des geschmolzenen Rückstandes aus heißem Alkohol erhält man dann das reine Triphenylmethan in farblosen Prismen oder Blättchen vom Schmelzpunkt 93°. Die Ausbeute ist wesentlich bedingt durch die Qualität des angewandten Aluminiumchlorids und beträgt 10 bis 30 g.

Umwandlung des Triphenylmethans in Rosanilin.

Eine kleine Menge des Kohlenwasserstoffs (etwa 0,5 g) wird in einigen Cubikcentimetern kalter, rauchender Salpetersäure gelöst. Auf Zusatz von Wasser scheidet sich das Nitroprodukt in gelben Flocken ab. Diese werden filtriert, in heißem Eisessig gelöst und mit Zink-

staub reduziert. Die mit Wasser verdünnte Lösung wird filtriert, mit Ammoniak übersättigt und die abgeschiedene Base abermals filtriert. Dieses Produkt enthält beträchtliche Mengen von Paraleukanilin. Erhitzt man eine Probe davon mit starker Salzsäure auf Platinblech, so erscheint nach dem Verdampfen der Säure sehr bald die schöne Farbe des Fuchsins.

65. Triphenylcarbinol. $(C_6H_5)_3C.OH$.

(*Grignard*sche Reaktion.)

Man zerschneidet 1,2 g blankes Magnesiumband in Stücke von 1 bis 2 cm Länge und übergießt diese in einem gut getrockneten Rundkolben von etwa 300 ccm Inhalt mit einer Lösung von 8 g Brombenzol in 40 g über Natrium getrocknetem Äther, der man ein Körnchen Jod zugefügt hat. Wird der Kolben im trockenen Wasserstoffstrom (keine Flamme in der Nähe der Kühleröffnung) unter Rückfluß erwärmt, so beginnt das Magnesium nach kurzer Zeit sich zu lösen, das erste Anzeichen hierfür ist das Auftreten von leichten Flocken, die von der nie absolut auszuschließenden Feuchtigkeit herrühren und bei fortschreitendem Lösungsprozeß wieder verschwinden. Wenn sich das Magnesium bis auf geringe Verunreinigungen gelöst hat, was nach spätestens zwei Stunden der Fall sein soll, unterbricht man das Erwärmen und versetzt bei gewöhnlicher Temperatur mit einer Lösung von 9,1 g Benzophenon in 25 g absolutem Äther. Die Flüssigkeit nimmt zunächst eine hellrote Färbung an; alsdann scheidet sich eine dicke, zähe Masse ab, die bei erneutem Erhitzen innerhalb etwa einer halben Stunde unter lebhafter Reaktion erstarrt. Man kühlt nun ab, gibt Eisstücke und verdünnte Schwefelsäure hinzu und leitet nach erfolgter Zersetzung Wasserdampf durch die Mischung, bis das Destillat klar ist. Dabei werden Äther und alle entstandenen Nebenprodukte (Benzol, Diphenyl) entfernt und das Triphenylcarbinol

bleibt in fast reinem Zustande zurück. Nach dem Umkristallisieren aus Benzol zeigt es den richtigen Schmelzpunkt von 159°. Ausbeute etwa 10 g.

Reaktionsgleichungen.

1. $C_6H_5 . Br + Mg = C_6H_5 . Mg . Br.$

2. $C_6H_5 . Mg . Br + C_6H_5 . CO . C_6H_5 =$

$$\begin{array}{c} C_6H_5 . C . C_6H_5 \\ \diagup \diagdown \\ C_6H_5 \quad O . MgBr. \end{array}$$

3. $$\begin{array}{c} C_6H_5 . C . C_6H_5 \\ \diagup \diagdown \\ C_6H_5 \quad OMgBr \end{array} + H_2O =$$

$$(C_6H_5)_3C . OH + OH . MgBr.$$

Charakteristische Reaktionen.

Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist intensiv gelb; in Eisessig farblos, auf Zusatz eines Tropfens konzentrierter Salzsäure wird sie intensiv gelb.

66. Bittermandelölgrün.

Leukobase. $C_6H_5 . CH[C_6H_4N(CH_3)_2]_2.$

(*O. Fischer,* Liebigs Ann. 206, 122.)

In einer Porzellanschale werden 20 g Bittermandelöl, 50 g Dimethylanilin und 40 g festes Chlorzink vermischt und unter öfterem Umrühren auf dem Wasserbade einige Stunden erhitzt, bis der Geruch des Aldehyds sehr schwach geworden ist. Wird die Masse während des Erhitzens zu steif, so ist es vorteilhaft, zur Verdünnung eine kleine Menge Wasser zuzugeben. Nach beendigter Reaktion wird die Masse mit Wasser in einen Kolben gespült und ein kräftiger Dampfstrom durchgeleitet, bis das unveränderte Dimethylanilin abdestilliert ist. Die zurückbleibende, grüngefärbte Leuko-

base läßt sich leicht von der Chlorzinklösung trennen und erstarrt in der Kälte zu einer harten Masse. Diese wird in heißem absolutem Alkohol gelöst. Ist die Lösung nicht zu konzentriert, so scheidet sich die Base beim Erkalten in feinen, fast farblosen, zu Warzen vereinigten Nädelchen ab. Aus konzentrierter Lösung fällt sie häufig zunächst als amorphe Masse aus, welche aber nach einiger Zeit stets vollständig kristallinisch erstarrt. Durch Wiederholung der Operation erhält man ein ganz farbloses Präparat.

Ausbeute 90 Proz. der Theorie.

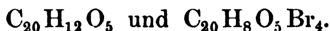
Oxydation der Leukobase.

1 Tl. Leukobase wird in 100 Tln. einer so verdünnten Salzsäure gelöst, daß auf 1 Mol. der Base genau 4 Mol. HCl kommen, und abgekühlt. In diese Lösung wird unter gutem Schütteln innerhalb fünf Minuten die berechnete Menge Bleisuperoxyd, welches mit 6 Tln. Wasser fein aufgeschlämmt ist, eingetragen. Man schüttelt weitere fünf Minuten und filtriert.

Der erhaltenen Farbstofflösung setzt man 2 Mol. Chlorzink und dann so viel heiße konzentrierte Kochsalzlösung zu, bis eine Probe, auf Filtrierpapier gebracht, nur mehr schwach gefärbt ausläuft.

Nach völligem Erkalten wird der gefällte Farbstoff abfiltriert, in möglichst wenig heißem Wasser gelöst, filtriert und nochmals mit Kochsalzlösung gefällt.

67. Fluoresceïn und Eosin.



$C_{20}H_{12}O_5$ und $C_{20}H_8O_5Br_4$.

(*A. Baeyer*, Liebigs Ann. **183**, 3.)

10 g gepulvertes Phtalsäureanhydrid und 14 g käufliches Resorcin werden im Ölbade auf 195 bis 200° erhitzt, bis die Entwickelung von Wasserdämpfen aufhört und die anfangs flüssige Masse ganz fest geworden ist. Die Schmelze wird zerkleinert, mit Wasser aus-

gekocht, filtriert, dann in verdünnter Natronlauge gelöst, mit Äther überschichtet und mit verdünnter Schwefelsäure gefällt. In diesem Zustande wird das Fluoresceïn sehr leicht von Äther aufgenommen. Versetzt man die abgehobene ätherische Lösung mit Alkohol und dampft dann den Äther ab, so scheidet sich das Fluoresceïn in roten, kristallinischen Krusten ab, welche nunmehr in Äther fast unlöslich sind. Bemerkenswert ist die äußerst starke Fluorescenz seiner ammoniakalischen Lösung. Man benutzt die Fluoresceïnbildung als Reaktion sowohl auf Phtalsäure wie auf Resorcin. Ausbeute nahezu quantitativ.

Zur Umwandlung in Eosin wird das fein zerriebene Fluoresceïn mit der vierfachen Menge Eisessig gemischt und dann die berechnete Menge Brom (4 Mol.), welche ebenfalls mit der vierfachen Menge Eisessig verdünnt ist, zugegeben. In der Wärme tritt vollständige Lösung ein und auf Zusatz von Wasser scheidet sich das Eosin in roten Flocken ab. Diese werden getrocknet und aus viel siedendem Alkohol umkristallisiert.

68. Anthrachinon. $C_{14}H_8O_2$.

(Ber. d. d. chem. Ges. 6, 1347.)

Wertbestimmung des Anthracens.

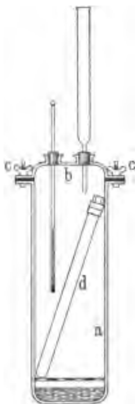
5 g käufliches, fein gepulvertes Anthracen werden in 220 ccm Eisessig in der Siedehitze gelöst, die Lösung, wenn nötig, filtriert und nach und nach in der Siedehitze mit einer Lösung von 50 g Chromsäure in 50 ccm 50 prozentiger Essigsäure so lange versetzt, bis auch nach längerem Erwärmen die Flüssigkeit auf einer Silbermünze nach einiger Zeit einen roten Fleck erzeugt (?). Nach dem Erkalten verdünnt man mit 750 ccm Wasser, filtriert nach einigen Stunden den Niederschlag ab und wäscht mit Wasser, dann mit Kalilauge und schließlich wieder mit Wasser aus. Das so erhaltene Anthrachinon bildet feine, gelbe Nadeln. Bei analytischen Versuchen

wendet man nur 1 g Rohanthracen an und bringt noch eine Korrektion für das in Lösung gebliebene Anthrachinon an.

69. Alizarin. $C_{14}H_6O_2(OH)_2$.

In 50 g Ätznatron, welches in der gleichen Wassermenge heiß gelöst ist, trägt man 10 g anthrachinonmonosulfosaures Natron ein und setzt in konzentrierter Lösung 3 g chlorsaures Kali zu. Die Masse muß bei 120 bis 130° eine ziemlich dicke Konsistenz haben; ist dies nicht der Fall, so wird eingedampft. Hierauf füllt man ein schmiedeeisernes Rohr mit aufschraubbarem dichtem Verschluß, welches auf 20 Atmosphären geprüft ist, zu $^2/_3$ mit der Schmelze und erhitzt im Ölbade 20 Stunden auf 175 bis 185°.

Fig. 18.



An Stelle des Ölbades kann man ein Anilindampfbad von beistehender Form benutzen (Fig. 18), welches weniger Aufsicht erfordert. *a* ist ein zylindrisches Kupfergefäß von 65 cm Höhe und 13 cm lichter Weite mit überspringendem starkem Rande, welcher durch einen Eisenring verstärkt ist. Auf diesen ist der Aufsatz *b* mit Hilfe der Schrauben *c* und eines zwischengelegten Ringes von Asbestpappe dicht aufgesetzt. In den zwei Tuben des Deckels befinden sich ein Thermometer und ein Luftkühlrohr. Im unteren Teile des Bades ist ein durchlöchertes Kupferblech angebracht, auf welchem das eiserne Rohr *d* ruht. In dem Bade befinden sich 200 bis 250 g Anilin, welche durch direkte Flamme so stark erhitzt werden, daß das Thermometer, wenn es etwa 20 cm in das Bad hineintaucht, den Siedepunkt des Anilins anzeigt.

Man läßt liegend auf 70° erkalten und entfernt die Schmelze teils mechanisch, teils durch Auskochen mit

Wasser. Das Alizarinnatrium löst sich schwer, weshalb man stark kochen muß.

Man sättigt hierauf die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure, kocht eine Viertelstunde wegen der physikalischen Beschaffenheit des Niederschlages und filtriert, wenn sich die Flüssigkeit bis 70° abgekühlt hat. Der Niederschlag wird mit heißem Wasser so lange gewaschen, bis im Filtrat keine Schwefelsäure mehr nachweisbar ist.

Will man das Alizarin in Nadeln haben, so kann man es zwischen zwei Uhrgläsern im Sandbade bei etwa 300° sublimieren.

70. Campheroxim. $C_{10}H_{16}NOH$.

(*Auwers*, Ber. d. d. chem. Ges. 22, 605.)

10 g Campher werden in 150 g gewöhnlichem Alkohol gelöst; dazu fügt man eine konzentrierte wässerige Lösung von 10 g salzsaurem Hydroxylamin, dann eine ebenfalls konzentrierte Lösung von 15 g festem Natriumhydroxyd und erwärmt das Ganze auf dem Wasserbade. Nötigenfalls fügt man noch zur völligen Lösung des Camphers eine neue Menge von Alkohol hinzu. Wenn nach etwa einer Stunde eine Probe beim Verdünnen mit Wasser keinen Campher mehr abscheidet, ist die Reaktion beendet. Man verdünnt jetzt die gesamte alkoholische Flüssigkeit mit viel Wasser, filtriert, wenn nötig, von dem geringen flockigen Niederschlag ab, und fügt Essigsäure bis zur schwach sauren Reaktion zu. Dabei fällt das Campheroxim als farblose Kristallmasse aus. Die Ausbeute an diesem Produkt beträgt etwa 75 Proz. der Theorie. Zur Reinigung wird es aus verdünntem Alkohol umkristallisiert.

Zweiter Teil.

---

71. Furfurol. $C_4H_3O.COH$.

200 g Kleie werden in einem großen Kolben mit einem Gemisch von 200 g konzentrierter Schwefelsäure und 600 g Wasser gemengt und dann so weit abdestilliert, bis das Destillat etwa 600 ccm beträgt. Um daraus das Furfurol zu isolieren, neutralisiert man mit Soda, setzt etwa 150 g Kochsalz zu und destilliert ungefähr 200 ccm ab. Dieses Destillat wird abermals mit Kochsalz gesättigt und mit Äther extrahiert. Beim Verdampfen des Äthers bleibt das Furfurol als gefärbtes Öl zurück und wird durch Destillation gereinigt. Ausbeute etwa 5 g. Reaktion auf Furfurol mit einer wässerigen Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin oder von essigsaurem Anilin. Im ersteren Falle bildet sich ein Öl, welches bald kristallisiert, im zweiten entsteht eine schöne rote Färbung.

72. Wasserfreier Traubenzucker. $C_6H_{12}O_6$.

(*Soxhlet*, Journ. prakt. Chem. **21**, 245.)

1½ Liter 90 prozentiger Alkohol werden mit 60 ccm rauchender Salzsäure (1,19 spez. Gew.) versetzt, im Wasserbade auf 45 bis 50° erwärmt, dann 500 g möglichst fein gepulverter Rohrzucker (beste Qualität) in kleinen Portionen zugegeben und unter öfterem Umschütteln auf derselben Temperatur erhalten, bis der letztere gelöst ist. Nachdem die, wenn nötig, filtrierte Flüssigkeit erkaltet ist, trägt man eine kleine Menge (etwa ½ g) wasserfreien Traubenzucker ein und läßt das Gemisch bei

Zimmertemperatur mehrere Tage stehen. Die Kristallisation wird durch öfteres Umrühren beschleunigt. Der Traubenzucker scheidet sich dabei in feinen, farblosen Kristallen ab, welche schließlich auf der Pumpe filtriert und mit absolutem Alkohol gewaschen werden.

Zur völligen Reinigung wird das Produkt in sehr wenig heißem Wasser gelöst und so lange in der Wärme absoluter Alkohol zugesetzt, bis die Lösung sich trübt. Beim Erkalten und öfteren Umrühren scheidet sich der Zucker bald in Kristallen ab.

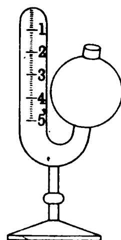
Reaktionen des Traubenzuckers.

1. Die wässerige Lösung bräunt sich beim Erwärmen mit Alkalien und nimmt einen eigentümlichen Geruch an.

2. Reduziert *Fehling*sche Lösung in der Wärme sehr stark.

3. Umwandlung in Phenylglucosazon. 1 g Traubenzucker wird mit einer klaren Lösung von 2 g Phenylhydrazin und 2 g Essigsäure in 20 ccm Wasser auf dem Wasserbade erhitzt. Nach 10 bis 15 Minuten beginnt die Abscheidung von feinen gelben Nadeln.

Fig. 19.



4. Gärungsprobe. 10 ccm einer etwa 1/2 prozentigen, wässerigen Traubenzuckerlösung werden mit etwa 1 g frischer, mit Wasser gründlich gewaschener Preßhefe bis zur gleichmäßigen Mischung durchgeschüttelt.

Hierauf wird die Flüssigkeit in das Gärungsröhrchen (Fig. 19) eingefüllt und durch geeignete Drehung des Apparates aus der Kugel in den graduierten, zylindrischen Teil übergeführt, wobei in letzterem keine Luftblase zurückbleiben darf.

Nach 15- bis 20 stündigem Stehen bei Zimmertemperatur ist meist die Gärung beendet, und man kann aus der Menge der entwickelten Kohlensäure den Prozent-

gehalt der Lösung an Traubenzucker mit annähernder Genauigkeit bestimmen.

Eine Kontrollprobe mit der gleichen Menge Wasser und Hefe ohne Zucker darf kein Gas geben.

73. Mannose. $C_6H_{12}O_6$.

200 g gesiebter Drehspäne aus Steinnuß werden mit 400 g 6 proz. Salzsäure acht Stunden unter öfterem Umrühren im siedenden Wasserbade erhitzt, dann heiß koliert, der Rückstand abgepreßt und nochmals mit der gleichen Menge Wasser ausgelaugt. Die braungefärbte Mutterlauge wird in der Wärme mit Tierkohle behandelt, abermals filtriert, dann mit Natronlauge in der Kälte neutralisiert und mit einer Lösung von 50 g Phenylhydrazin in 100 ccm 25 proz. Essigsäure versetzt. Sehr bald beginnt die Kristallisation des schwerlöslichen Mannose-Phenylhydrazons, das nach einigen Stunden abgesaugt und mit kaltem Wasser gewaschen wird. Die Ausbeute beträgt ungefähr 75 g. Das Rohprodukt wird aus kochendem Wasser (80- bis 100 fache Menge) unter Zusatz von etwas Tierkohle umkristallisiert. Zur Umwandlung in Zucker werden 25 g des gereinigten und feingepulverten Hydrazons allmählich in ein heißes Gemisch von 600 ccm Wasser und 12 g Benzaldehyd eingetragen, das in einem Kolben durch einen Turbinenrührer emulgiert ist. Bei guter Wirkung des Rührers löst sich das Hydrazon rasch, und bald beginnt die Abscheidung von Benzaldehydphenylhydrazon. Nach 20 bis 30 Minuten ist in der Regel die Zersetzung des Zuckerderivates beendet. Man filtriert durch ein Faltenfilter und extrahiert die erkaltete Lösung, um den überschüssigen Benzaldehyd zu entfernen, mit Äther, entfärbt die Lösung durch Behandlung mit Tierkohle in der Wärme und verdampft das Filtrat unter stark vermindertem Druck zum Sirup. Wird dieser mit einem Kristall von Mannose versetzt, so gelingt es manchmal, ihn nach längerem Stehen zum Erstarren zu bringen. Die Masse

wird dann durch Abpressen oder Aufstreichen auf Ton vom Sirup befreit und durch Umkristallisieren aus sehr wenig Wasser vollends gereinigt.

74. Gluconsäure. $CH_2OH.(CHOH)_4.COOH$.

50 g amerikanischer Traubenzucker werden in 300 g Wasser gelöst und in einer Stöpselflasche mit 100 g Brom versetzt. Die Mischung bleibt bei gewöhnlicher Temperatur (20 bis 25°) unter häufigem Umschütteln, bis alles Brom gelöst ist, drei Tage stehen.

Jetzt wird die Lösung in einer Porzellanschale unter stetem Umrühren rasch gekocht, bis das Brom verschwunden ist. (Abzug!) Man hüte sich vor Überhitzung der Schalenränder, weil dann Schwärzung des Inhaltes eintritt. Die Lösung wird nun zur Beseitigung des Bromwasserstoffs auf etwa 500 ccm verdünnt und in einer geräumigen Schale bei gewöhnlicher Temperatur mit aufgeschlämmtem Bleiweiß nahezu neutralisiert, auf der Pumpe filtriert und mit wenig kaltem Wasser nachgewaschen.

Um das gelöste Blei zu entfernen, wird die Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff gefällt, und die abermals filtrierte Lösung durch $^1/_2$ stündiges Kochen mit gefälltem Calciumcarbonat neutralisiert. Das Filtrat wird erst über freiem Feuer, später auf dem Wasserbade auf etwa 120 ccm eingedampft und nach dem Erkalten mit einer Probe kristallisiertem gluconsaurem Kalk versetzt. Nach einigen Stunden beginnt die Kristallisation. Nach 24 Stunden wird die Masse auf der Pumpe filtriert, mit kaltem Wasser ausgewaschen, dann in möglichst wenig heißem Wasser gelöst, mit etwas Tierkohle entfärbt und zur Kristallisation hingestellt. Das Salz scheidet sich jetzt in farblosen, blumenkohlähnlichen Aggregaten ab.

Nach 24 Stunden wird filtriert, mit kaltem Wasser gewaschen und auf dem Wasserbade getrocknet. Ausbeute etwa 30 g.

75. Gluconsäure-Phenylhydrazid.



$CH_2OH.(CHOH)_4.CO.NH.NH.C_6H_5.$

5 g gluconsaurer Kalk werden in 30 g Wasser heiß in einem Kolben gelöst, dann mit 5 g Phenylhydrazin und 5 g 50 prozentiger Essigsäure versetzt, und das Gemisch $1^1/_2$ Stunden auf dem Wasserbade erhitzt.

Nach dem Erkalten bleibt die Lösung noch einige Stunden stehen; dann wird das ausgeschiedene Hydrazid abfiltriert und aus heißem Wasser unter Zusatz von etwas Tierkohle umkristallisiert.

Farblose Kristalle. Die Verbindung schmilzt bei 200° unter Zersetzung.

76. Zuckersäure. $COOH.(CHOH)_4.COOH.$

50 g wasserfreier Traubenzucker werden mit 350 g Salpetersäure von 1,15 spez. Gew. in einer Schale auf dem Wasserbade erhitzt und unter fortwährendem Umrühren zum Sirup verdampft. Den letzteren löst man in wenig Wasser und verdampft abermals. Das Erhitzen wird jedenfalls unterbrochen, wenn die Masse beginnt, sich braun zu färben.

Man löst nun in etwa 150 g Wasser und neutralisiert mit einer konzentrierten Lösung von Kaliumcarbonat, fügt dann 25 ccm Essigsäure von 50 Proz. zu und dampft auf etwa 80 ccm ein. Beim längeren Stehen in der Kälte und öfteren Reiben kristallisiert das saure zuckersaure Kali. Dasselbe wird nach 12 Stunden auf der Pumpe filtriert, mit sehr wenig kaltem Wasser gewaschen, dann aus nicht zu viel heißem Wasser unter Anwendung von Tierkohle umkristallisiert.

Das Salz muß ganz farblos sein und darf in verdünnter heißer Lösung mit Chlorcalcium und Ammoniak keine Reaktion auf Oxalsäure geben. Ausbeute etwa 15 g.

77. Schleimsäure. $COOH.(CHOH)_4COOH$.

100 g Milchzucker werden mit 1200 g Salpetersäure von 1,15 spez. Gew. in einer Porzellanschale, zuletzt unter Umrühren, auf etwa 200 ccm abgedampft, wobei die Masse durch Abscheidung der Schleimsäure ein dicklicher Brei wird. Nach dem Erkalten verdünnt man mit Wasser, filtriert auf der Nutsche und wäscht mit kaltem Wasser. Um die Ausbeute an Rohprodukt, die ungefähr 36 g Trockensubstanz betragen soll, festzustellen, wägt man die feuchte Masse und trocknet einen aliquoten Teil, etwa 1 g bei 100°.

Zur völligen Reinigung wird die Schleimsäure in Natronlauge gelöst und durch Säure wieder abgeschieden. Dabei ist aber zu beachten, daß nur das neutrale Natriumsalz in Wasser leicht löslich ist, und daß auch seine Löslichkeit durch überschüssiges Alkali verringert wird. Man berechnet deshalb am besten die Menge der Natronlauge und wendet diese ungefähr in der Konzentration der normalen Lauge an. Auf obige Menge Rohprodukt braucht man ungefähr 335 ccm normale Natronlauge. Die Schleimsäure löst sich in dieser Flüssigkeit beim Umschütteln schon ohne Erwärmung. Ist die Lösung gelb, so wird sie durch Erwärmen mit Tierkohle entfärbt. Im anderen Falle versetzt man sie direkt mit so viel Salzsäure, daß das Natrium dadurch völlig gebunden wird.

Dazu sind ungefähr 67 ccm fünffach normaler Salzsäure erforderlich. Der Zusatz von Salzsäure soll nicht in der Wärme, sondern bei gewöhnlicher Temperatur erfolgen, weil sonst ein Teil der Schleimsäure in das leichtlösliche Lacton übergeht. Nach dem Zusatz der Salzsäure erfolgt sehr bald die Kristallisation der Schleimsäure. Um sie zu vollenden, läßt man die Flüssigkeit etwa eine Stunde bei niederer Temperatur, am besten bei 0° stehen, saugt dann ab, wäscht mit kaltem Wasser, bis das Filtrat keine Chlorreaktion mehr zeigt und trocknet bei 100°. Ausbeute 32 g.

78. α-Glucoheptonsäure.


$CH_2OH.(CHOH)_5COOH.$

100 g wasserfreier Traubenzucker werden in 500 ccm einer 3 proz. Blausäure gelöst und mit zehn Tropfen gewöhnlichem Ammoniak versetzt. Die Mischung bleibt bei Zimmertemperatur vier bis fünf Tage stehen, wird dann mit einer Lösung von 130 g Barythydrat in 400 ccm Wasser versetzt und in einer Schale gekocht, bis das Ammoniak verschwunden ist.

Man säuert jetzt mit verdünnter Schwefelsäure an, vertreibt die Blausäure durch Kochen (Abzug!) und fällt nun die Schwefelsäure quantitativ mit starkem Barytwasser. Nach dem Aufkochen mit Tierkohle wird die Lösung filtriert und auf dem Wasserbade zum Sirup verdampft. Der letztere scheidet nach längerem Stehen das Lacton der α-Glucoheptonsäure in Kristallen ab. Diese werden mit wenig 80 proz. Alkohol angerieben und auf der Saugpumpe filtriert. Dann löst man in der dreifachen Menge Wasser, behandelt in der Wärme mit Tierkohle und überläßt das eingedampfte Filtrat der Kristallisation.

79. α-Glucoheptose. $C_7H_{14}O_7$.

20 g des Heptonsäurelactons werden in einer starkwandigen Flasche von etwa 600 ccm Inhalt in 200 g Wasser gelöst und in einer Kältemischung bis zur Eisbildung abgekühlt. Jetzt fügt man 1,5 ccm verdünnter Schwefelsäure und dann 100 g $2^1/_2$ prozentiges, möglichst reines Natriumamalgam zu. Die Masse wird sofort heftig geschüttelt und in kurzen Intervallen Schwefelsäure immer in Mengen von 2 ccm zugegeben, so daß die Reaktion der Lösung dauernd sauer bleibt. Dabei ist es vorteilhaft, durch häufiges Eintauchen in die Kältemischung die Flüssigkeit möglichst kühl zu halten. Das Amalgam wird in etwa 10 bis 15 Minuten ver-

braucht; man benutzt die Pause, um die Lösung wieder bis zur Eisbildung abzukühlen, fügt dann neue 100 g Amalgam zu und verfährt wie zuvor. Nachdem auf diese Weise im ganzen 300 g Amalgam verbraucht sind, wird die Operation unterbrochen. Dieselbe nimmt etwa 50 Minuten in Anspruch. Man versetzt nun die vom Quecksilber getrennte Lösung mit so viel Natronlauge, daß sie nach halbstündigem Stehen noch alkalisch reagiert. Dies geschieht, um das unveränderte Lacton in das Natriumsalz umzuwandeln. Die mit Schwefelsäure genau neutralisierte Lösung wird zur Klärung mit wenig reiner Tierkohle erwärmt und filtriert. Man gießt dann zu der heißen Lösung unter Umrühren allmählich das achtfache Volumen heißen 96 proz. Alkohols und läßt das Gemisch bei Zimmertemperatur zwölf Stunden stehen. Hierdurch wird das Natriumsulfat und der größere Teil der organischen Natriumsalze gefällt, während der Zucker in der Regel vollständig in Lösung bleibt.

Aus dem Filtrat wird der Alkohol auf dem Wasserbade abdestilliert, und die zurückbleibende wässerige Lösung zuerst über freiem Feuer und zum Schluß auf dem Wasserbade bis zur beginnenden Kristallisation eingedampft. Beim Erkalten scheidet sich der Zucker bald als dicke Kristallmasse ab. Dieselbe wird nach einigen Stunden auf der Pumpe möglichst scharf abgesaugt und zuerst mit 50 prozentigem, dann 80 prozentigem und schließlich mit absolutem Alkohol gewaschen. Nach dem Trocknen ist das weiße Präparat aschenfrei und nahezu chemisch rein. Die Ausbeute schwankt zwischen 32 und 38 Proz. des angewandten Lactons; aus der Mutterlauge ist in der Regel nur noch wenig Zucker zu gewinnen, da seine Kristallisation durch andere Produkte verhindert wird.

80. Sorbit. $CH_2OH.(CHOH)_4.CH_2OH$.

30 g reine Glucose werden in einer Stöpselflasche von etwa 700 ccm Inhalt in 300 g Wasser gelöst und

mit 100 g Natriumamalgam von $2^1/_2$ Proz. fortdauernd bei gewöhnlicher Temperatur geschüttelt, bis das Amalgam größtenteils verbraucht ist. Von 15 zu 15 Minuten neutralisiert man mit verdünnter Schwefelsäure, fügt dann Amalgam in Mengen von etwa 100 g zu und fährt mit dem Schütteln und Neutralisieren fort, bis fünf Tropfen der Lösung nur noch einen Tropfen *Fehling*scher Lösung reduzieren.

Die Temperatur soll nicht über 25° steigen. Die Operation dauert zehn bis zwölf Stunden.

Von gutem Amalgam sind 600 bis 700 g nötig.

Jetzt wird die vom Quecksilber getrennte Lösung mit Schwefelsäure genau neutralisiert, auf dem Wasserbade auf etwa 120 ccm eingedampft und in ein Liter heißen absoluten Alkohol eingegossen.

Das bis zum Sirup verdampfte Filtrat wird in 80 ccm 50 proz. Schwefelsäure gelöst, mit 30 g Benzaldehyd versetzt und tüchtig durchgeschüttelt. Die Mischung bleibt unter öfterem Durchschütteln bzw. Rühren 24 Stunden stehen, wobei sie durch Abscheidung von Dibenzalsorbit zu einer teigartigen Masse gesteht.

Sie wird jetzt mit Wasser verdünnt, auf der Pumpe filtriert, erst mit kaltem Wasser, später zur Entfernung des Benzaldehyds mit Äther und dann nochmals mit Wasser sorgfältig gewaschen.

Der Dibenzalsorbit wird nun mit der fünffachen Menge 5 proz. Schwefelsäure etwa 40 Minuten am Rückflußkühler gekocht, nach dem Erkalten der Benzaldehyd durch mehrmaliges Ausäthern entfernt, dann aus der klaren Lösung die Schwefelsäure mit überschüssigem reinem Barythydrat gefällt, der Überschuß des Baryts mit Kohlensäure entfernt, und das Filtrat auf dem Wasserbade zum Sirup verdampft.

Rührt man den letzteren mit 90 proz. Alkohol an und trägt einige Kristalle von Sorbit ein, so erstarrt die Masse nach einiger Zeit. Dieselbe wird filtriert,

gewaschen und wieder in nicht zu viel heißem 90 proz. Alkohol gelöst. Aus dieser Lösung scheidet sich der Sorbit beim längeren Stehen in farblosen zu Warzen oder Büscheln verwachsenen Nadeln ab.

81. α-Methyl-Glucosid. $C_6H_{11}O_6 . CH_3$.

(*E. Fischer*, Ber. d. d. chem. Ges. **28**, 1151.)

Die Verbindung entsteht bei längerem Erhitzen von Traubenzucker mit einer sehr verdünnten Lösung von Salzsäure in trockenem Methylalkohol auf 100°. Käuflicher acetonfreier Methylalkohol wird zuerst durch mehrtägiges Stehen über Calciumoxyd getrocknet und destilliert. Etwa 10 ccm des trockenen Lösungsmittels werden dann in einem Kölbchen samt einem Gasleitungsrohr genau tariert und unter Abkühlen trockene gasförmige Salzsäure eingeleitet, so daß keine Verdampfung der Flüssigkeit stattfindet, und man die Menge der Säure durch die Gewichtszunahme feststellen kann. Eine so bereitete salzsaure Lösung verdünnt man nun mit reinem Methylalkohol, bis der Prozentgehalt 0,25 beträgt. Zu 100 g dieser verdünnten Lösung setzt man 25 g wasserfreien und feingepulverten Traubenzucker und kocht am Rückflußkühler etwa drei Viertelstunden, bis der Zucker völlig gelöst ist. Die schwach gelbe Flüssigkeit enthält jetzt ein Zwischenprodukt, wahrscheinlich Glucosedimethylacetal, das beim längeren Erhitzen auf 100° in das Glucosid umgewandelt wird. Man füllt deshalb die Flüssigkeit in ein oder zwei weite Einschmelzröhren und erhitzt sie 50 Stunden in der sogenannten Wasserbadkanone. Dann wird die Lösung auf etwa ein Drittel ihres Volumens eingedampft und gut abgekühlt. Nach längerem Stehen oder rascher nach Einimpfung eines Kriställchens fällt das α-Methylglucosid in farblosen kleinen Nadeln aus, die nach zwölf Stunden abfiltriert werden. Die Ausbeute beträgt ungefähr 45 Proz. des Traubenzuckers. Durch längeres

Erhitzen der Mutterlauge mit neuem salzsäurehaltigem Methylalkohol auf 100° läßt sich eine weitere Menge des Glucosids bereiten. Zur Reinigung des Rohproduktes genügt einmaliges Umkristallisieren aus 18 Teilen heißem Äthylalkohol.

82. Salzsaures Glucosamin.



$CH_2OH.(CHOH)_3.CH(NH_2HCl).COH.$

Panzer und Scheren vom Hummer, die mechanisch möglichst gereinigt sind, werden 24 Stunden mit kalter verdünnter Salzsäure mazeriert. Sie lassen sich dann leicht zerschneiden und von noch anhaftenden Fasern und Fleischteilen befreien. 100 g des so vorbereiteten Materials werden in einer Porzellanschale mit rauchender Salzsäure übergossen und entweder auf einem Sandbade oder auf einem Baboblech bis zum gelinden Sieden erwärmt. Das Chitin geht dann rasch in Lösung, und die Flüssigkeit färbt sich dunkel. Man verdampft so lange, bis eine reichliche Kristallisation von salzsaurem Glucosamin erfolgt ist, läßt erkalten und filtriert auf der Nutsche entweder auf Leinwandfilter oder einem gehärteten Papierfilter und wäscht mit wenig kalter Salzsäure nach. Die Mutterlauge gibt beim weiteren Eindampfen eine neue Kristallisation. Zur Reinigung wird das Salz in warmem Wasser gelöst, und die Flüssigkeit bis zur beginnenden Kristallisation eingedampft.

83. Racemisches Leucin.



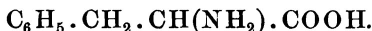
$(CH_3)_2.CH.CH_2.CH(NH_2).COOH.$

(Methode von *Strecker*. Vgl. *Limpricht*, Liebigs Ann. **94**, 243 und *E. Fischer*, Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 2372.)

50 g Isovaleraldehyd werden in 100 ccm absolutem Äther gelöst und unter Kühlung mit trockenem Ammoniak gesättigt. Das bei der Reaktion sich bildende Wasser wird im Scheidetrichter abgetrennt, die ätherische

Lösung mit wenig Kaliumcarbonat durchgeschüttelt, filtriert und im Vakuum bei höchstens 25° verdampft. Der ölige Rückstand von Valeraldehyd-Ammoniak, der häufig bald kristallisiert, wird sogleich in 100 ccm Wasser suspendiert, und unter Kühlung 36 ccm 50 proz. Blausäure allmählich eingetragen. Nach zwölfstündigem Stehen und öfterem Umschütteln wird ein Gemisch von 400 cm Salzsäure (spez. Gew. 1,19) und 200 ccm Wasser zugesetzt, wobei ein klumpiger Niederschlag ausfällt. Durch längeres Kochen in einem Kolben wird dieser zur Lösung gebracht, nach Zusatz von noch 200 ccm Wasser zwei Stunden weitergekocht und zur Entfernung der Salzsäure auf dem Wasserbade verdampft. Den Rückstand erwärmt man mit etwa 60 ccm Wasser, übersättigt schwach mit Ammoniak, filtriert nach dem Erkalten das ausgeschiedene Leucin auf der Nutsche und wäscht mit kaltem Wasser, bis das Chlorammonium entfernt ist. Ausbeute etwa 25 g. Sie ist abhängig von der Qualität des verwandten Isovaleraldehyds. Zur völligen Reinigung wird das Produkt in ziemlich viel heißem Wasser gelöst, mit Tierkohle gekocht und aus dem Filtrat durch Abkühlen auskristallisiert. Den in den Mutterlaugen verbleibenden Rest gewinnt man durch Eindampfen oder durch Fällen mit Alkohol.

84. Racemisches Phenylalanin.



$C_6H_5 . CH_2 . CH(NH_2) . COOH.$

(*E. Fischer*, Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 3064.)

50 g Benzylmalonsäure werden in 250 g trockenem Äther gelöst und allmählich bei Tageslicht 50 g Brom ($1^1/_5$ Mol.) zugesetzt. Das Halogen verschwindet anfangs rasch, und es entwickelt sich massenhaft Bromwasserstoff. Zum Schluß ist die Flüssigkeit durch überschüssiges Brom rotbraun gefärbt. Nach halbstündigem Stehen wird die ätherische Lösung mit wenig Wasser unter allmählichem Zusatz von schwefliger Säure bis zum Ver-

schwinden der roten Farbe des Broms geschüttelt, abgehoben, nochmals mit wenig Wasser gewaschen, dann vorsichtig verdunstet, und der feste Rückstand aus etwa 250 ccm heißem Benzol umkristallisiert. Ausbeute 95 Proz. der Theorie. Schmelzpunkt der bei 80° im Vakuum getrockneten Benzylbrommalonsäure liegt gegen 137° (korr.). Die wasserhaltige Benzylbrommalonsäure wird nun im Ölbade auf 125 bis 130° erhitzt, wobei die geschmolzene Masse starke Gasentwickelung (Kohlensäure und etwas Bromwasserstoff) zeigt. Nach einer halben bis drei Viertelstunden ist die Reaktion beendet. Der Rückstand bildet ein gelbes Öl, das auch bei niedriger Temperatur nicht kristallisiert und im wesentlichen aus Phenyl-α-brompropionsäure besteht. Zur Reinigung wird es mit Wasser gewaschen, in Äther aufgenommen, mit Natriumsulfat getrocknet, und der Äther wieder abgedampft. Das verbleibende leichtflüssige, fast farblose Öl wird in der fünffachen Menge wässerigem Ammoniak von 25 Proz. gelöst und entweder im geschlossenen Rohr drei Stunden auf 100° erhitzt, oder drei bis vier Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Beim Verdampfen der ammoniakalischen Lösung bleibt ein fast farbloser Rückstand, der hauptsächlich aus Bromammonium und Phenylalanin besteht. Beim Auskochen mit Alkohol bleibt die Aminosäure zurück. Einmaliges Umlösen aus heißem Wasser genügt zur völligen Reinigung. Ausbeute 60 Proz. der Theorie (auf die angewandte Benzylbrommalonsäure berechnet).

85. Tyrosin. $HO.C_6H_4.CH_2.CH(NH_2).COOH$.

100 g degommierte, weiße Seide werden mit einem Gemisch von 200 ccm konzentrierter Schwefelsäure und 1000 ccm Wasser zwölf Stunden am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Erkalten filtriert man die dunkle Flüssigkeit, fällt im Filtrat die Schwefelsäure mit einer konzentrierten Lösung von Baryumhydroxyd quantitativ und entfernt das Baryumsulfat von der Mutterlauge durch

Abnutschen oder Zentrifugieren. Der Niederschlag muß mehrmals mit Wasser ausgekocht werden, um alles Tyrosin in Lösung zu bringen. Die vereinigten Filtrate werden auf dem Wasserbade so lange eingeengt, bis schon in der Wärme reichliche Kristallisation erfolgt. Nach dem Erkalten wird filtriert, und die getrocknete Kristallmasse mit Eisessig ausgekocht. Zur weiteren Reinigung wird der unlösliche Rückstand in viel heißem Wasser gelöst, mit Tierkohle aufgekocht und heiß filtriert. Beim Abkühlen scheidet sich das Tyrosin in büschelförmigen Kristallmassen ab. Ausbeute etwa 8 g. Durch Verarbeitung der Mutterlaugen läßt sie sich auf 10 g steigern.

86. Cystin.



$HOOC.CH(NH_2).CH_2S{-}SCH_2.CH(NH_2).COOH.$

500 g käufliches Roßhaar werden in einem Rundkolben von 3 Liter Inhalt mit $1^1/_2$ Liter starker Salzsäure von etwa 30 Proz. am Rückflußkühler sechs Stunden gekocht, dann die dunkle Flüssigkeit mit 4 Liter Wasser verdünnt und unter mäßiger Abkühlung mit konzentrierter Kalilauge (33 Proz.) so weit neutralisiert, bis die Reaktion nur noch schwach sauer ist. Zur Klärung der Flüssigkeit wird sie mit etwa 40 g Tierkohle einige Zeit unter starkem Umrühren erwärmt und filtriert. Das Filtrat neutralisiert man jetzt genau mit Kalilauge, und läßt es dann bei niedriger Temperatur am besten im Eisschrank fünf bis sechs Tage zur Kristallisation stehen. Das ausgeschiedene Cystin wird abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen, dann in möglichst wenig 10prozentigem warmem Ammoniak gelöst, wieder mit Tierkohle in der Wärme behandelt und aus dem Filtrat durch Zusatz von Essigsäure gefällt. Wiederholt man noch einmal diese Operation, so ist das Präparat fast farblos und frei von Tyrosin. Die Ausbeute beträgt 15 bis 16 g. In Wirklichkeit ist die Menge erheblich größer, da viel in der Mutterlauge bleibt. Die direkte

Kristallisation aus der verdünnten Lösung hat aber den Vorzug, daß man rasch ein reines Präparat gewinnt und außerdem das Abdampfen größerer Flüssigkeitsmassen vermeidet.

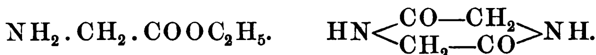
87. β-Naphtalinsulfo-glycin.


$C_{10}H_7.SO_2.NH.CH_2.COOH.$

(*E. Fischer* und *P. Bergell*, Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 3780.)

2 g Glykokoll werden in der für 1 Mol. berechneten Menge Normalnatronlauge gelöst, und dazu die ätherische Lösung von 2 Mol. β-Naphtalinsulfochlorid gefügt. Das Gemisch wird bei gewöhnlicher Temperatur auf der Schüttelmaschine in einer Stöpselflasche geschüttelt. In Intervallen von etwa einer Stunde setzt man noch dreimal dieselbe Menge Normalalkali zu. Nach etwa vier Stunden wird von der ätherischen Schicht im Scheidetrichter getrennt, die wässerige, noch alkalisch reagierende Flüssigkeit filtriert und mit Salzsäure übersättigt. Das hierbei ausfallende Öl erstarrt bald kristallinisch. Zur völligen Reinigung wird aus heißem Wasser umkristallisiert. Die Verbindung bildet feine, manchmal zugespitzte Blätter, die meist büschelförmig vereint sind. Sie sintert bei 151° und schmilzt bei 156° (korr. 159°).

88. Glykokollester und Glycinanhydrid.


$NH_2.CH_2.COOC_2H_5.$ $HN<{CO—CH_2 \atop CH_2—CO}>NH.$

50 g käufliches Glykokollesterchlorhydrat werden mit 25 ccm Wasser übergossen, wobei nur teilweise Lösung erfolgt, dann mit etwa 100 ccm Äther überschichtet und unter starker Kühlung in einer Kältemischung mit 40 ccm Natronlauge [33 Proz. Na(OH)] versetzt. Zum Schluß fügt man noch unter gleichzeitiger Kühlung und Umschütteln so viel trockenes gekörntes Kaliumcarbonat

dazu, daß die wässerige Schicht in einen dicken Brei verwandelt wird. Nach kräftigem Umschütteln wird die ätherische Lösung abgegossen, der Rückstand noch zwei- bis dreimal mit Äther durchgeschüttelt, und die vereinigten ätherischen Lösungen nach dem Filtrieren zuerst etwa zehn Minuten mit trockenem Kaliumcarbonat, und dann mit etwas Natriumsulfat mehrere Stunden unter öfterem Schütteln stehen gelassen. Nach dem Abdampfen des Äthers wird der Rückstand unter vermindertem Druck destilliert. Bei 11 mm kocht er bei 43 bis 44°. Ausbeute etwa 50 Proz. des angewandten Hydrochlorats.

20 g Glycinester werden unter Abkühlen mit 12 g Wasser versetzt, und das Gemisch bei Zimmertemperatur mehrere Tage aufbewahrt. Dabei fällt das Anhydrid als schön kristallisierte Masse aus. Es wird abfiltriert, mit wenig kaltem Wasser gewaschen und über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet. Ausbeute etwa 7 g.

89. Leucyl-glycin.


$(CH_3)_2 . CH . CH_2 . CH(NH_2) . CO . NH . CH_2 . COOH.$

10 g Glykokoll werden in 133 ccm (1 Mol.) Normalnatronlauge gelöst und unter Kühlen mit Eis und kräftigem Schütteln abwechselnd 220 ccm Normalnatronlauge und 34 g (1,2 Mol.) α-Bromisocapronylchlorid portionenweise zugefügt, wobei mit der erneuten Zugabe erst fortzufahren ist, wenn die suspendierten Öltropfen und der Säurechloridgeruch verschwunden sind. Der ganze Prozeß dauert etwa 45 Minuten. Die Flüssigkeit wird nun mit 45 ccm fünffach Normalsalzsäure versetzt, das ausfallende Öl ausgeäthert, und das Kondensationsprodukt mit viel Petroläther aus der eingeengten ätherischen Lösung gefällt. Das bald kristallinisch erstarrende Produkt, das α-Bromisocapronylglycin, $(CH_3)_2 . CH . CH_2 . CHBr . CO . NH . CH_2 . COOH$, wird abgesaugt, mit Petroläther gewaschen und aus Wasser oder Chloroform umkristallisiert. Schmelzpunkt 133°. Ausbeute 90 Proz. der Theorie.

Das α-Bromisocapronylglycin wird zur Umwandlung in das Leucylglycin in der fünffachen Menge etwa 25 proz. Ammoniak gelöst, und die Lösung vier Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Der beim Einengen des Reaktionsproduktes auf dem Wasserbade entstehende Kristallbrei von Ammoniumbromid und Dipeptid wird mit absolutem Alkohol übergossen und nochmals abgedampft. Der Rückstand wird nun mit Alkohol aufgekocht, nach dem Erkalten das in Alkohol unlösliche Leucylglycin abgesaugt und so lange mit Alkohol gewaschen, bis eine Probe der Substanz in Wasser gelöst mit Silbernitrat keine Fällung mehr gibt. Zur Reinigung wird das Dipeptid in der 15 fachen Menge Wasser heiß gelöst, wobei sich in der Kälte etwa die Hälfte des Produktes kristallinisch abscheidet. Durch Einengen der Mutterlauge und Fällen mit Alkohol läßt sich der Rest gewinnen. Schmelzpunkt unter Zersetzung gegen 243°. Ausbeute 80 Proz. Das Produkt darf kein Brom mehr enthalten.

90. Hydrolyse des Leims.

500 g beste käufliche Gelatine werden mit $1^1/_2$ Liter konzentrierter Salzsäure (spez. Gew. 1,19) übergossen und bei gewöhnlicher Temperatur häufig umgeschüttelt, bis die Lösung eine vollständige ist. Die Flüssigkeit wird jetzt 6 Stunden am Rückflußkühler gekocht, und dann unter vermindertem Druck zum dicken Sirup eingedampft. Dieser wird in 3 Liter absolutem Alkohol unter Erwärmen aufgelöst, die Lösung mit gasförmiger Salzsäure gesättigt und zum Schluß noch $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Die abgekühlte Flüssigkeit wird mit einem Kriställchen Glykokollesterchlorhydrat geimpft und 48 Stunden in Eis aufbewahrt. Dabei erfolgt eine reichliche Kristallisation von Glykokollesterchlorhydrat. Sie wird abgesaugt, mit absolutem Alkohol gewaschen, und die mit dem Waschalkohol vereinigte Mutterlauge wieder unter stark vermindertem Druck

und einer 40° nicht übersteigenden Temperatur des Wasserbades zum Sirup verdampft. Den Rückstand löst man wiederum in 3 Liter absolutem Alkohol und leitet trockenes Salzsäuregas bis zur Sättigung ein. Aus der auf etwa die Hälfte eingeengten Flüssigkeit erhält man beim Impfen mit einem Kriställchen von Glykokollesterchlorhydrat und beim längeren Stehen bei 0° eine zweite beträchtliche Kristallisation. Die Gesamtausbeute an salzsaurem Glykokollester beträgt etwa 130 g. Die an Glykokoll arme Mutterlauge wird unter stark vermindertem Druck bis zum Sirup eingedampft. Er enthält die Hydrochlorate der Aminoester. Um diese in Freiheit zu setzen, löst man den Rückstand in möglichst wenig Wasser (etwa $^{1}/_{4}$ Volumen) bei gewöhnlicher Temperatur durch tüchtiges Umschütteln, fügt dann zu der Lösung etwa das doppelte Volumen Äther, kühlt sorgfältig mit einer Mischung von Eis und Salz, fügt dann vorsichtig starke Natronlauge zu, bis die freie Säure ungefähr neutralisiert ist, und jetzt eine möglichst konzentrierte Lösung von Kaliumcarbonat. Beim tüchtigen Umschütteln geht schon ein erheblicher Teil der frei gewordenen Ester in die ätherische Lösung. Das ist besonders wichtig für die Derivate der Asparaginsäure und Glutaminsäure, die von freiem Alkali sehr leicht zersetzt werden. Man gießt nun den Äther ab, ersetzt ihn durch neuen, kühlt das Gemisch sorgfältig ab, und fügt dann erst einen Überschuß von konzentriertem Alkali und gleich hinterher so viel festes Kaliumcarbonat zu, daß die ganze Masse zu einem dicken Brei wird. Hierdurch werden die sehr stark basischen und in Wasser äußerst leicht löslichen Ester des Alanins und Glykokolls und außerdem auch die übrigen Monoaminosäureester in Freiheit gesetzt und der ätherischen Lösung zugeführt. Dazu ist es aber nötig, daß die Masse mit dem Äther gründlich durchgeschüttelt wird. Der Äther wird nach kurzer Zeit abgegossen, durch neuen ersetzt, und die Auslaugung der dicken Masse durch tüchtiges Schütteln befördert. Diese Operation muß noch mehrmals wieder-

holt werden, bis eine Probe der ätherischen Lösung nur noch sehr wenig Rückstand hinterläßt.

Die vereinigten ätherischen Auszüge, welche braun gefärbt sind, werden etwa 5 Minuten mit Kaliumcarbonat geschüttelt, dann abgegossen und 12 Stunden mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Verdampfen des Äthers werden die Ester zunächst aus einem Wasserbade und schließlich aus einem Ölbade bei vermindertem Druck destilliert, und zwar in folgenden Fraktionen:

1.	0 bis 40^{0}	(Temperatur des Wasserbades)	8 bis 12 mm Druck,
2.	40 „ 60^{0}	(„ „ „)	8 „ 12 mm „
3.	60 „ 100^{0}	(„ „ „)	8 „ 12 mm „
4.	bis 100^{0}	(„ „ „)	„ 0,2 mm „
5.	100 „ 170^{0}	(„ „ Ölbades)	„ 0,2 mm „

Es empfiehlt sich die Fraktionierung zu wiederholen:

Die vier ersten Fraktionen werden mit der fünffachen Menge Wasser am Rückflußkühler so lange gekocht, bis die alkalische Reaktion verschwunden ist. Die fünfte Fraktion wird zur Abtrennung des Phenylalaninesters mit dem gleichen Volumen Wasser versetzt, wobei fast vollständige Lösung eintritt. Die Flüssigkeit wird nun mit dem gleichen Volumen Äther geschüttelt, wobei der Phenylalaninester in Lösung geht. Zur völligen Reinigung wird der im Scheidetrichter abgehobene Äther noch dreimal mit dem gleichen Volumen Wasser durchgeschüttelt. Die ätherische Lösung wird jetzt verdampft, und der Rückstand zur Verseifung des Esters mit viel konzentrierter Salzsäure eingedampft. Um aus dem salzsauren Phenylalanin die freie Aminosäure zu erhalten, übergießt man mit Ammoniak und verdampft wieder auf dem Wasserbade. Die Schwerlöslichkeit des reinen Phenylalanins in Wasser ermöglicht eine Trennung vom gebildeten Chlorammon durch Auslaugen mit kaltem Wasser, das so lange fortgesetzt wird, bis eine Probe des Phenylalanins, in Salpetersäure gelöst, mit Silbernitrat keine Fällung mehr gibt. Ausbeute 10 g.

Die vereinigten wässerigen Lösungen der Ester dieser Fraktion (Asparaginsäure, Glutaminsäure, Serin)

werden mit etwa der doppelten Menge des Gewichtes der Ester umkristallisierten Barythydrates zwei Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Beim mehrtägigen Stehen der Lösung scheidet sich am Boden des Gefäßes inaktiver asparaginsaurer Baryt aus, während eine erhebliche Menge besonders von aktiver Asparaginsäure in Lösung bleibt[1]). Das Barytsalz wird abfiltriert, in Wasser suspendiert, mit Schwefelsäure unter Erwärmen genau zersetzt, und die Mutterlauge bis zur Kristallisation eingeengt.

Aus dem Filtrat des asparaginsauren Baryts wird das Barythydrat quantitativ mit Schwefelsäure entfernt, das Filtrat vom schwefelsauren Baryt unter stark vermindertem Druck bis zum Sirup eingedampft, nun mit dem gleichen Volumen konzentrierter Salzsäure (spez. Gew. 1,19) versetzt und noch bis zur völligen Sättigung gasförmige Salzsäure eingeleitet. Beim Stehen in der Kälte erfolgt bald Kristallisation von salzsaurer Glutaminsäure, die auf einem gehärteten Filter abgesaugt wird. Die Mutterlauge wird verdampft, der Rückstand in Wasser gelöst und durch Kochen mit überschüssigem, gelbem Bleioxyd von der Salzsäure befreit. Das Filtrat wird durch Schwefelwasserstoff entbleit, und die Lösung bis zur Kristallisation der Asparaginsäure eingeengt. Zum Nachweis des Serins ist eine besondere Methode anzuwenden. (Vgl. Zeitschr. f. physiol. Chem. **36**, 464.)

Die aus der ersten Fraktion der Ester gewonnene wässerige Lösung enthält im wesentlichen Alanin neben etwas Glykokoll und höheren Aminosäuren. Sie wird durch Eindampfen und Kristallisation in Fraktionen

---

[1]) Bei der Hydrolyse mit kochenden Säuren werden die meisten Aminosäuren partiell racemisiert, und da diese Racemkörper andere Löslichkeit haben wie die aktiven Substanzen, so wird hierdurch die Trennung der einzelnen Produkte sehr erschwert. Man kann sich deshalb die Aufgabe dadurch erleichtern, daß man das Gemisch der Aminosäuren, das aus den einzelnen Fraktionen der Ester gewonnen wird, durch Erhitzen mit Baryt auf 140 bis 170^0 vollends racemisiert. Diese Methode ist aber im vorliegenden Falle nicht berücksichtigt, weil die technische Ausführung zu unbequem ist.

zerlegt. Die erste ist reines Alanin und zwar d-Alanin. Die zweite Fraktion wird mit dem dreifachen Gewicht absoluten Alkohols übergossen und verestert. Beim Eintragen eines Kriställchens von Glykokollesterchlorhydrat erfolgt beim Stehen in der Kälte bald Abscheidung von salzsaurem Glykokollester.

Die zweite Fraktion enthält ebenfalls Alanin neben Leucin und Prolin (α-Pyrrolidincarbonsäure). Zur Trennung dieser Aminosäuren wird die Flüssigkeit auf dem Wasserbade bis zur beginnenden Kristallisation eingeengt. Zunächst scheidet sich das schwerlösliche Leucin ab, während das viel leichter lösliche Alanin und das Prolin in der Mutterlauge bleiben. Schließlich wird die ganze Lösung zur Trockne verdampft, und der Rückstand mit dem fünffachen Volumen absolutem Alkohol ausgekocht. Das Prolin geht in Lösung, während das Alanin, gewöhnlich noch etwas verunreinigt durch andere Aminosäuren (Aminovaleriansäure), zurückbleibt. Der alkoholische Auszug wird mit den bei den folgenden Fraktionen erhaltenen vereinigt.

Die dritte Fraktion enthält eine große Menge Prolin, ferner Leucin und kohlenstoffärmere Aminosäuren. Durch Kristallisation erhält man drei Fraktionen, von denen die erste fast ganz aus Leucin besteht. Zur völligen Reinigung wird es in heißem Wasser gelöst, mit frisch gefälltem überschüssigem Kupferoxyd gekocht und heiß filtriert. Beim Abkühlen scheidet sich das Kupfersalz des Leucins in blaßblauen Blättchen ab, während die Kupfersalze der beigemengten Aminosäuren in Lösung bleiben. Die beiden letzten Fraktionen werden, um das Prolin zu lösen, mit absolutem Alkohol ausgekocht, und der alkoholische Auszug mit den entsprechenden Lösungen aus den Fraktionen II und IV vereinigt. Die nicht in Alkohol löslichen Produkte bestehen zum größten Teil aus Alanin.

Die vierte Fraktion enthält fast ausschließlich Leucin und Prolin, deren Trennung durch Auskochen der eingedampften Lösung mit absolutem Alkohol eine leichte ist.

Die vereinigten alkoholischen Auszüge von Prolin werden unter vermindertem Druck zur Trockne verdampft, der Rückstand in Wasser gelöst und zur Trennung des aktiven Prolins vom racemischen mit überschüssigem Kupferoxyd gekocht. Das tiefblaue Filtrat wird zur Trockne verdampft und mit absolutem Alkohol ausgekocht, wobei das Salz des aktiven Prolins in Lösung geht. Nach Verjagen des Alkohols löst man in Wasser, zerlegt die Kupferverbindung mit Schwefelwasserstoff und verdampft das Filtrat unter vermindertem Druck. Das zurückbleibende aktive Prolin wird in wenig absolutem Alkohol gelöst und mit Äther gefällt. Da die Aminosäure aber ziemlich schwer kristallisiert, solange sie nicht ganz rein ist, so empfiehlt es sich, ihren Nachweis durch Verwandlung in die schöne Racemverbindung zu führen. Zu dem Zwecke wird 1 g der Säure mit 2 g kristallisiertem Barythydrat und 4 g Wasser im Autoklaven im Porzellanbecher fünf Stunden auf 145^0 erhitzt. Das nach dem genauen Ausfällen des Baryts durch Schwefelsäure erhaltene r-Prolin wird zur Reinigung in Alkohol gelöst und nach dem Verjagen des Alkohols in das charakteristische Kupfersalz verwandelt.

Dasselbe Kupfersalz erhält man schon vorher beim Auslaugen des aktiven Prolinkupfers mit Alkohol. Es bleibt dabei als unlösliche, feste blaue Masse zurück und kann durch Umkristallisieren aus heißem Wasser leicht gereinigt werden. Seine Identifizierung geschieht am sichersten durch Bestimmung des Kristallwassers und des Kupfers. Das lufttrockene Salz hat nämlich die Zusammensetzung $(C_5H_8NO_2)_2Cu + 2 H_2O$. Charakteristisch ist ferner für beide Formen des Prolins der ausgesprochene Geruch nach Pyrrolidin, der beim Eindampfen der wässerigen Lösung ihrer Kupfersalze auf dem Wasserbade auftritt.

Annähernde Zusammensetzung der Reagentien:

Reagens	Spez. Gew.	Ungefähre Normalität	1 Liter Normallösung entspricht ccm	100 g enthalten	100 ccm enthalten
Schwefelsäure, konz.	1,84	$36 \cdot \frac{H_2SO_4}{2}$	28	95,6 g H_2SO_4	175,9 g H_2SO_4
Schwefelsäure, verd. . . . . (1 Liter + 6,4 Liter Wasser)	1,16	$5 \cdot \frac{H_2SO_4}{2}$	200	21,5 g H_2SO_4	24,5 g H_2SO_4
Salzsäure, konz.	1,19	12 . HCl	82,5	37,2 g HCl	44,3 g HCl
Salzsäure, verd. . . . . (1 Liter + 1,5 Liter Wasser)	1,08	5 . HCl	200	16,8 g HCl	18,2 g HCl
Salpetersäure, konz.	1,4	14,5 . HNO_3	69	65,3 g HNO_3	91,4 g HNO_3
Salpetersäure, verd. . . . . (1 Liter + 2 Liter Wasser)	1,17	5 . HNO_3	200	27,1 g HNO_3	31,5 g HNO_3
Essigsäure, konz.	1,06	18 . $C_2H_4O_2$	56,5	100 g $C_2H_4O_2$	106 g $C_2H_4O_2$
Essigsäure, verd. . . . . (1 kg + 1 Liter Wasser)	1,06	9 . $C_2H_4O_2$	113	50 g $C_2H_4O_2$	53,1 g $C_2H_4O_2$
Kalilauge	1,32	7,5 . KOH	130	33 g KOH	43,2 g KOH
Natronlauge . . . . (1 kg [etwa 90%] + 2 Liter Wasser)	1,36	10 . NaOH	100	30 g NaOH	40 g NaOH
Ammoniak	0,91	13,3 . NH_3	75	25 g NH_3	22,7 g NH_3

Alphabetisches Verzeichnis.

(Das Inhaltsverzeichnis [Reihenfolge der Präparate] siehe Seite XIII.)